

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 132, № 6

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

Г. В. Аржанов. О нелинейной краевой задаче типа задачи Римана . . . . .	1227
К. И. Бабенко. О некоторых классах пространств бесконечно дифференцируемых функций . . . . .	1231
И. Е. Бурмистров. Вложение аддитивной категории в категорию с прямыми произведениями . . . . .	1235
Г. В. Вирабян. О спектральной эквивалентности двух операторов, порожденных одним классом систем дифференциальных уравнений типа С. Л. Соболева . . . . .	1238
М. И. Вишик и Л. А. Люстерник. О начальном скачке для нелинейных дифференциальных уравнений, содержащих малый параметр . . . . .	1242
А. А. Дезин. Граничные задачи для инвариантных эллиптических систем . . . . .	1247
М. М. Джрбашян и Р. М. Мартиросян. Проблема моментов и биортогонализация ядер . . . . .	1250
В. Ю. Крылов. О некоторых свойствах распределения, отвечающего уравнению $\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^{2q} u}{\partial x^{2q}}$ . . . . .	1254
А. Ф. Лаврик. К распределению простых чисел $k$ -близнецов . . . . .	1258
В. Г. Лемлейн. Проективные и проективно-метрические перенесения в многообразиях с аффинной связностью и в римановых пространствах . . . . .	1261
Л. А. Маркушевич. Структура колец непрерывных функций на окружности с двумя образующими . . . . .	1265
В. Пономарев. Нормальные пространства как образы нульмерных . . . . .	1269
Л. В. Сабинин. О явном выражении форм связности квазисимметрического пространства через значения тензоров кривизны и кручения в некоторой точке . . . . .	1273
Любомир Н. Чакалов. Об областях однолистности некоторых классов аналитических функций . . . . .	1277
Э. Г. Шутов. Определяющие соотношения конечных полугрупп частичных преобразований . . . . .	1280

#### КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Р. Х. Зарипов. Об алгоритмическом описании процесса сочинения музыки . . . . .	1283
Р. И. Подловченко. О системе понятий программирования . . . . .	1287

Г. Г. Стецюра. Новый принцип построения запоминающих устройств . . . . . 1291

## ФИЗИКА

- Б. Л. Лившиц. Об ускоренном «уточнении корней вековых уравнений» по методу Маянца . . . . . 1295  
 Е. К. Пуцейко. Кинетика фотопроводимости фталоцианинов . . . . . 1299

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- О. П. Максимова и Э. И. Эстрин. О явлении фазового наклепа аустенита . . 1303  
 Д. Е. Темкин. О скорости роста кристаллической иглы в переохлажденном расплаве . . . . . 1307

## ГЕОФИЗИКА

- К. И. Грингауз и В. А. Рудаков. Измерение электронной концентрации в ионосфере по вращению плоскости поляризации радиоволн, излучаемых с ракет . . . . . 1311

## ХИМИЯ

- А. Е. Агрономов и В. Н. Лузиков. Исследование каталитических свойств пиррофорного марганца . . . . . 1315  
 Л. Б. Дашкевич. Получение малоновой кислоты и ее эфиров с помощью недоокиси углерода . . . . . 1319  
 З. Н. Парнес, В. И. Зданович и Д. Н. Курсанов. О передаче влияния заместителей различными сопряженными системами . . . . . 1322  
 Н. Н. Суворов, Л. В. Соколова, В. М. Рыжкова и Д. М. Зайкина. Микробиологическое дезацетилирование 21-ацетатов кортикостероидов . . . . . 1325

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- В. В. Александров и Ю. А. Ершов. Свободная энергия К<sub>1</sub> в этаноле и ацетоне 1327  
 А. С. Баберкин, Н. П. Крушинская и М. А. Проскурнин. Влияние твердых веществ на процесс разложения CCl<sub>4</sub> в водном растворе под действием гамма-излучения . . . . . 1329  
 Ф. И. Вилесов. Фотоионизация паров соединений, молекулы которых содержат карбонильную группу . . . . . 1332  
 Н. И. Горбань и А. Б. Налбандян. Определение констант скоростей элементарных реакций атомов водорода с углеводородами . . . . . 1335  
 В. М. Зайцев, П. Ф. Похил и К. К. Шведов. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва . . . . . 1339  
 В. П. Карпов и А. С. Соколик. О влиянии давления на скорость ламинарного и турбулентного горения . . . . . 1341  
 Б. А. Кузнецов и Н. Д. Елкина. О механизме гетерогенного обмена ацетона и H<sub>2</sub>O в газовой фазе . . . . . 1344  
 Р. В. Кучер, С. Д. Казьмин и В. Д. Енальев. О возможности повышения выхода гидроперекиси при иницировании окисления кумола перекисью водорода . . . . . 1348  
 С. Г. Майрановский. Полярографические каталитические волны водорода и адсорбция катализатора . . . . . 1352  
 И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфайн и Н. С. Кругликова. Синтез специфических силикагелей путем модифицирования их поверхности . . . 1356  
 Ю. В. Плесков. Роль неосновных носителей тока в процессе анодного растворения электронного германия. . . . . 1360  
 И. В. Салли и И. С. Мирошниченко. Некоторые особенности кристаллизации сплавов эвтектического типа при большой скорости охлаждения . . . . 1364  
 Я. И. Турьян. Механизм изменения кислородного перенапряжения во времени на никелевом аноде при постоянной плотности тока . . . . . 1368  
 Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеголова, Н. С. Докунихин и В. А. Пучков. Природа водородной связи и ее влияние на электронные спектры молекул . . . . . 1372  
 А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова и В. И. Гулевская. Дипольные моменты некоторых галоидполинитроалканов. . . . . 1376

## ГЕОЛОГИЯ

- В. Д. Баранов. Структурно-геологическая позиция рудных полей в Зырянском районе на Алтае . . . . . 1378  
 Р. А. Камалетдинов. Возраст и стратиграфия зилаирской серии на заданном склоне Южного Урала . . . . . 1382  
 И. Г. Климова и Ю. В. Тесленко. Следы байосской и келловейской трансгрессий в пределах Западно-Сибирской низменности . . . . . 1385



Р. Х. Липман. Микрофаунистическая характеристика саксаульской свиты верхнего эоцена в северном Приаралье . . . . .	1388
А. А. Моссаковский. О предживетском перерыве и углом несогласии в долине Минусинских впадин . . . . .	1391
А. С. Перфильев и Ю. Е. Молдавцев. Пример несоответствия метаморфизма и стратиграфии (Полярный Урал) . . . . .	1395
Е. Ф. Станкевич. Новые данные по стратиграфии отложений последнего межледниковья для междуречья Адзвы и Кортаихи . . . . .	1399
В. А. Черных. Детальная стратиграфия отложений визейского яруса бассейна реки Большой Шайтановки на Северном Урале . . . . .	1403
А. И. Шалимов. Новые данные по стратиграфии верхнетриасовых и нижне-среднекрских образований юго-западной части Горного Крыма . . . . .	1407

## ГЕОХИМИЯ

Д. С. Никлагер, О. П. Корн, К. Ф. Лазагер, Л. Б. Кслядин, Ю. В. Кузнецов и С. М. Гращенко. Концентрация урана в водах Черного моря . . . . .	1411
--	------

## ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Р. Х. Айдинян. Радиоавтографирование почвенного профиля при изучении передвижения фосфатов в почвах . . . . .	1413
---	------

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. К. Векуа. Своеобразная ископаемая лошадь из плейстоцена Ахалкалаки (юг Грузии) . . . . .	1417
С. В. Нужнов. Строматолиты позднедокембрийских и кембрийских отложений восточных склонов Алданского щита . . . . .	1421

## МИКРОБИОЛОГИЯ

В. И. Войтов, А. А. Егорова и Н. И. Тарасов. О свечении культур свободноживущей черноморской бактерии <i>Bacterium Issatchenkoi</i> Egorova . . . . .	1425
---	------

## БИОФИЗИКА

М. М. Константинова и Э. Я. Граевский. Тканевая гипоксия как механизм противолучевого защитного действия адреналина, героина и морфина . . . . .	1427
--	------

## БИОХИМИЯ

Г. Х. Бунятян. Новые данные о роли гамма-аминомасляной кислоты . . . . .	1431
Л. А. Зуев и Ю. Чун-бяо. Обмен фосфорных соединений в тканях различных органов растений яровой пшеницы . . . . .	1434
Е. Д. Казаков и И. А. Сахарова. Изменение зольности эндосперма при гидротермической обработке зерна пшеницы . . . . .	1438
И. И. Сапежинский и Н. М. Эмануэль. Энергетические уровни метастабильных состояний биологических объектов и механизм действия некоторых радиозащитных веществ . . . . .	1441
А. Н. Шиврина, Е. В. Ловягина и Е. Г. Платонова. Спектрофотометрическая характеристика кристаллического карбонильного соединения, выделенного из пигментного комплекса гриба чага . . . . .	1444

## ЗООЛОГИЯ

Н. Н. Воронцов. Виды хомяков палеарктики ( <i>Cricetinae</i> — <i>Rodentia</i> ) <i>in statu nascenti</i> . . . . .	1448
---	------

## ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. И. Свиридов. О лимфатических сосудах стенки нижней (задней) полой вены у человека и животных . . . . .	1452
---	------

## ФИЗИОЛОГИЯ

М. К. Микушкин. Условнорефлекторная гиперхолестеринемия у животных . . . . .	1454
--	------

## ЭМБРИОЛОГИЯ

А. А. Нейфах. Исследование функций ядер в развитии морского ежа <i>Strongylocentrotus dröbachiensis</i> методом радиационной инактивации . . . . .	1458
--	------

## ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Н. П. Беликова и Л. Г. Татаринова. О спонтанной зараженности клещей <i>Haemaphysalis japonica douglasi</i> N. вирусом клещевого энцефалита в Приморском крае . . . . .	1462
К. М. Суханова. Особенности морфологии и жизненного цикла <i>Protoopalina canevi</i> sp. n. . . . .	1465

# CONTENTS

## MATHEMATICS

Pages

G. V. Arzhanov. Non-linear Riemannian type boundary-value problem . . . . .	1227
K. I. Babenko. Some classes of spaces of infinitely differentiable functions . . . . .	1231
I. E. Burmistrovich. Imbedding of an additive category into a category with direct unions . . . . .	1235
G. V. Virabian. The spectral equivalence of two operators generated by a certain class of Sobolev's differential equation systems . . . . .	1238
M. I. Vishik, L. A. Lusternik. Initial jump for non-linear differential equations containing a small parameter . . . . .	1242
A. A. Dezin. Boundary value problems for invariant elliptic systems . . . . .	1247
M. M. Dzhrbashian, R. M. Martirosian. The problem of moments and the biorthogonalization of kernels . . . . .	1250
V. Iu. Krylov. Some properties of the distribution corresponding to equation $\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^{2q} u}{\partial x^{2q}}$ . . . . .	1254
A. F. Lavrik. Distribution of $k$ -twins of primes . . . . .	1258
V. G. Lemlein. Projective and projective-metric transfers in manifolds with affine connectivity and in Riemannian spaces . . . . .	1261
L. A. Markushevich. The structure of a ring of continuous functions on a circle with two generatrices . . . . .	1265
V. Ponomarev. Normal spaces as images of zero-dimensional ones . . . . .	1269
L. V. Sabinin. Explicite expression of connectivity forms for a quasisymmetric space through the values of curvature and torsion tensors at some point . . . . .	1273
L. N. Chakalov. One-to-one correspondence domains of some classes of analytic functions . . . . .	1277
E. G. Shutov. Defining relations of finite semigroups of partial transformations . . . . .	1280

## CYBERNETICS AND THE REGULATION THEORY

R. Kh. Zaripov. An algorithmic description of the music composing process . . . . .	1283
R. I. Podlovchenko. A system of program formation concepts . . . . .	1287
G. G. Stetsura. A new principle of constructing memorizing set-ups . . . . .	1291

## PHYSICS

B. L. Livshits. A rapid refinement of secular equation roots by Maiani's method . . . . .	1295
E. K. Putseiko. The photoconductivity kinetics of phthalocyanins . . . . .	1299

## TECHNICAL PHYSICS

O. P. Maximova, E. I. Estrin. Plastic work hardening of austenite . . . . .	1303
D. E. Temkin. Rate of crystal needle growth in a supercooled melt . . . . .	1307

## GEOPHYSICS

K. I. Gringaus, V. A. Rudakov. Determination of electron concentration in the ionosphere from the rotation of the plane of polarization of radiowaves emitted by a rocket . . . . .	1311
---	------

## CHEMISTRY

A. E. Agronomov, V. N. Luzikov. An enquiry into the catalytic properties of pyrophosphoric manganese . . . . .	1315
L. B. Dashkevich. Production of malonic acid and its ethers by means of carbon suboxide . . . . .	1319
Z. N. Parnes, V. I. Zdanovich, D. N. Kursanov. Transfer of the influence of substituents by various conjugate systems . . . . .	1322
N. N. Suvorov, L. V. Sokolova, V. M. Ryzhkova, D. M. Zaikina. Microbiologic deacetylation of corticosteroid 21-acetates . . . . .	1325

## PHYSICAL CHEMISTRY

V. V. Alexandrov, Iu. A. Ershov. Free energy of KJ in ethanol and acetone . . . . .	1327
A. S. Baberkin, N. P. Krushinskaia, M. A. Proscurnin. The effect of solids on the decomposition of $\text{CCl}_4$ in an aqueous solution under the action of $\gamma$ -rays . . . . .	1329
F. I. Vilesov. Photoionization of carbonyl-group containing compounds in vaporous state . . . . .	1332
N. I. Gorban, A. B. Nalbandian. Determination of reaction rate constants for elementary reactions of hydrogen atoms with hydrocarbons . . . . .	1335
V. M. Zaitsev, P. F. Pokhil, K. K. Shvedov. An electromagnetic method for measuring the speed of explosion products . . . . .	1329



V. P. Karpov, A. S. Sokolik. The influence of pressure on the rate of laminar burning and on that of turbulent burning . . . . .	1341
B. A. Kuznetsov, N. D. Elkina. The mechanism of the heterogeneous exchange of acetone and H <sub>2</sub> O in the gaseous phase . . . . .	1344
R. V. Kucher, S. D. Kazmin, V. D. Enaliev. On the possibility of increasing hydroperoxide yield when cumene oxidation is initiated by hydrogen peroxide . . . . .	1348
S. G. Mairanovskii. Polarographic catalytic hydrogen waves and the adsorption of the catalyst . . . . .	1352
I. E. Neimark, V. M. Chertov, R. Iu. Sheinfain, N. S. Kruglikova. Synthesis of specific silica gels by modification of their surface . . . . .	1356
Iu. V. Pleskov. The role of subsidiary electric current carriers in the anodic dissolution of germanium electrode . . . . .	1360
I. V. Salli, I. S. Miroschnichenko. Some features of the crystallization of eutectic alloys with a high speed of cooling . . . . .	1364
J. I. Turian. The mechanism of oxygen overvoltage variation with time on a nickel anode at a constant current density . . . . .	1368
D. N. Shigorin, N. A. Shcheglova, N. S. Dokunikhin, V. A. Puchkov. The nature of the hydrogen bond and its influence on the electron diffraction spectra of molecules . . . . .	1372
A. N. Shidlovskaya, J. K. Syrkin, S. S. Novikov, A. A. Feinsilberg, V. V. Sevostianova and V. I. Gulevskaya. Dipole moments of some halogen-polynitroalkanes . . . . .	1376

## GEOLOGY

V. D. Baranov. The structural-geological position of ore-fields in the Zyrian region of the Altay . . . . .	1378
R. A. Kamaletdinov. The geologic age and stratigraphy of the Zilair series on the western slope of South Urals . . . . .	1382
I. G. Klimova, Iu. V. Teslenko. Traces of the Bajocian and Callovian transgressions within the West-Siberian lowland . . . . .	1385
R. Kh. Lipman. A microfaunistic description of the Saxaul series of the Upper Eocene in the North Ural Region . . . . .	1388
A. A. Mossakovskii. On the Pre-Givetian interruption and angular displacement in the Devonian of the Minusinsk depression . . . . .	1391
A. S. Perfilov, Iu. E. Moldavantsev. An example of discrepancy between metamorphism and stratigraphy (Polar Urals) . . . . .	1395
E. F. Stankevich. New data on the stratigraphy of the deposits of the last interglaciation with reference to the interfluvial territory between Adzba and Korotaikha . . . . .	1399
V. A. Chernnykh. Detailed stratigraphy of the deposits of the Visean series of the basin of Bolshaya Shaytanovka river in the North Urals . . . . .	1403
A. I. Shalimov. Recent data on the stratigraphy of the Upper Triassic and Lower Jurassic formations of the south-western part of the Crimea highland . . . . .	1407

## GEOCHEMISTRY

D. S. Nikolaev, O. P. Koron, K. F. Lazarev, L. B. Koliadin, Iu. V. Kuznetsov, S. M. Grashchenko. The concentration of uranium in the waters of the Black Sea . . . . .	1411
--	------

## SOIL SCIENCE

R. Kh. Aidinian. Radioautographs of soil profile, taken in the course of a study of phosphate migration in soils . . . . .	1413
--	------

## PALEONTOLOGY

A. K. Vekua. A peculiar fossil horse from the Pliocene of Akhalkalaki (South Georgia) . . . . .	1417
S. V. Nuzhnov. The stromatolites of Late Cambrian and Cambrian deposits of the eastern slopes of the Aldanian shield . . . . .	1421

## MICROBIOLOGY

V. I. Voitov, A. A. Egorova, N. I. Tarasov. On the luminescence of a free Black Sea bacterium <i>Bacterium Issatchenkoi</i> Egorova . . . . .	1425
---	------

## BIOPHYSICS

M. M. Konstantinova, E. J. Graevskii. Tissue hypoxia as a mechanism of the anti-radio protection effect of adrenalin, heroin and morphine . . . . .	1427
	1225

BIOCHEMISTRY	Pages
G. Kh. Buniatian. Recent data on the role of $\gamma$ -aminobutyric acid . . . . .	1431
L. A. Zuev, Lu Chun-biao. Phosphorus compound metabolism in the tissues of different organs of the wheat plant . . . . .	1434
E. D. Kazakov, I. A. Zakharova. Changes in the ash content of endosperm taking place during the hydrothermal treatment of wheat . . . . .	1438
I. I. Sapezhinskii, N. M. Emanuel'. Energy levels of metastable condition of biological objects, and the mechanism underlying the action of certain radio-protectors . . . . .	1441
A. N. Shivrina, E. V. Loviagina, E. G. Platonova. A spectrophotometric characterization of a crystalline carbonyl compound isolated from the pigment complex of the fungus <i>Inonotus obliquus</i> (Pers) Pil. f. <i>sterilis</i> (van) (Bond). .	1444
ZOOLOGY	
N. N. Vorontsov. The palearctic species of Cricetinae in statu nascendi . . . . .	1448
EVOLUTIONAL MORPHOLOGY	
A. I. Sviridov. On the lymphatic vessels of the wall of Vena cava inferior in man and animals . . . . .	1452
PHYSIOLOGY	
M. K. Mikushkin. Hypercholesterinemia developing in animals as a conditioned reflex . . . . .	1454
EMBRYOLOGY	
A. A. Neifakh. The function of nuclei in the development of <i>Strongilocentrobos drobahaensis</i> investigated by the method of radiation inactivation . . . .	1458
PARASITOLOGY	
N. P. Belikova, L. G. Tatarinova. Spontaneous infection of <i>Haemophysalis japonica douglasi</i> N ticks with the virus of ixodic encephalitis in the Primorye province . . . . .	1462
K. M. Sukhanova. Some particular traits in the morphology and life cycle of <i>Protopalina canevis</i> sp. n. . . . .	1465

# ПОПРАВКА

В моей заметке (Р. Г. Мамедов, ДАН, т. 128, № 3, 1959 г.) теорема 2 в качестве примера необоснованно применена к оператору Фейера. Для оператора Фейера условия теоремы 2 не удовлетворяются. Поэтому, как мне любезно сообщил А. В. Ефимов, равенство (16) неточно. Если в равенстве (16)  $f''(x)$  заменить через  $\tilde{f}_1(x)$ , то получится известный результат М. Заманского о приближении функций суммами Фейера.

Р. Мамедов



Г. В. АРЖАНОВ

## О НЕЛИНЕЙНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧЕ ТИПА ЗАДАЧИ РИМАНА

(Представлено академиком П. Я. Кочиной 24 II 1960)

1. Среди работ, относящихся к нелинейным краевым задачам теории аналитических функций и тесно связанным с ними нелинейным сингулярным интегральным уравнениям, главное место занимают работы, посвященные общим вопросам существования решения. Методом исследования являются принцип Шаудера и принцип сжатых отображений (Банаха). Это обуславливает применимость полученных результатов к уравнениям

$$u = \lambda Au + f, \quad Ku = \lambda Au + f$$

( $K$  — линейный,  $A$  — нелинейный операторы) лишь в случае малых значений параметра  $\lambda$ . В то же время линейные краевые задачи Римана и Гильберта разрешимы в замкнутой форме. Естественно, возникает вопрос об отыскании таких типов нелинейных краевых задач, к которым могут быть применены методы теории линейных задач и решение которых, следовательно, можно дать в замкнутой форме.

Первое исследование в этом направлении было предпринято П. В. Соловьевым<sup>(5)</sup>. Он указал частные решения задач

$$a(t) [\Phi^+(t)]^2 + b(t) = \Phi^-(t), \quad a(t) [\Phi^+(t) + b(t)]^2 = \Phi^-(t)$$

для случая  $\text{ind } a(t) = -2$  и  $\leq 0^*$ .

Позже В. К. Наталевич<sup>(3,4)</sup> провел исследование нелинейной краевой задачи Гильберта  $f(u, v) = q(s)$  для случая, когда  $f(u, v)$  — так называемый изотермический многочлен второго или третьего порядка.

В настоящей работе рассматривается следующая нелинейная краевая задача типа задачи Римана:

$$[\Phi^+(t)]^n = G(t) \Phi^-(t) + g(t).$$

Решения этой задачи выражаются через решения соответствующей линейной задачи посредством корня  $n$ -й степени. При этом могут возникнуть точки ветвления, и необходимо исследование условий, при которых последние отсутствуют. Такое исследование и составляет основное содержание настоящей работы. В дальнейшем мы используем теорию линейной краевой задачи Римана (см. (1), стр. 93 — 114).

2. Формулируем постановку задачи. В плоскости комплексного переменного дан простой гладкий замкнутый контур  $L$ , разбивающий плоскость на две области: внутреннюю  $D^+$  и внешнюю  $D^-$ . Требуется найти две функции  $\Phi^+(z)$  и  $\Phi^-(z)$ , аналитические соответственно в  $D^+$  и  $D^-$ , предельные значения которых удовлетворяют на  $L$  соотношению

$$[\Phi^+(t)]^n = G(t) \Phi^-(t) + g(t), \quad (1)$$

\* Им рассматривалась также задача  $a(t) [\Phi^+(t)]^2 + b(t) \Phi^+(t) = \Phi^-(t)$ , однако решение ее ошибочно (см. (2), стр. 509).

где  $G(t)$  и  $g(t)$  — данные функции точек контура, удовлетворяющие условию Гельдера, причем  $G(t)$  не обращается в нуль;  $n \geq 2$  — целое число. Если  $g(t) \equiv 0$ , то имеем однородную задачу, в противном случае — неоднородную.

Путем замены

$$\Phi_1^+(z) = [\Phi^+(z)]^n, \quad \Phi_1^-(z) = \Phi^-(z) \quad (2)$$

мы приведем задачу (1) к линейной задаче Римана

$$\Phi_1^+(t) = G(t) \Phi_1^-(t) + g(t). \quad (3)$$

Если задача (1) имеет решение, то задача (3) также имеет решение. Следовательно, все решения задачи (1) находятся среди функций

$$\varphi^+(z) = \sqrt[n]{\Phi_1^+(z)}, \quad \varphi^-(z) = \Phi_1^-(z),$$

где  $\Phi_1^+(z)$  и  $\Phi_1^-(z)$  — решения задачи (3). Для того чтобы  $\varphi^+(z)$  и  $\varphi^-(z)$  были решением задачи (1), необходимо и достаточно, чтобы  $\sqrt[n]{\Phi_1^+(z)}$  не имел в  $D^+$  точек ветвления, т. е. чтобы  $\Phi_1^+(z)$  или совсем не имела нулей или имела только такие, порядки которых кратны  $n$ .

Без труда доказывается следующая

**Теорема I.** При  $\kappa = \text{ind } G(t) \geq 0$  однородная и неоднородная задачи (1) разрешимы; решения зависят от  $\kappa + 1$  комплексных постоянных и выражаются соответственно формулами:

$$\Phi^+(z) = e^{\frac{1}{n}\Gamma^+(z)} \sqrt[n]{P_\kappa(z)}, \quad \Phi^-(z) = e^{\Gamma^-(z)} z^{-\kappa} P_\kappa(z); \quad (4)$$

$$\Phi^+(z) = e^{\frac{1}{n}\Gamma^+(z)} \sqrt[n]{P_\kappa(z) + F^+(z)}; \quad \Phi^-(z) = e^{\Gamma^-(z)} z^{-\kappa} [P_\kappa(z) + F^-(z)], \quad (5)$$

где

$$\Gamma(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\ln [t^{-\kappa} G(t)]}{t-z} dt; \quad F(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{g(t) e^{-\Gamma^+(t)}}{t-z} dt;$$

$P_\kappa(z) = C_0 z^\kappa + C_1 z^{\kappa-1} + \dots + C_\kappa$  — многочлен степени  $\kappa$  с произвольными комплексными коэффициентами.

При  $\kappa \leq -1$  однородная задача неразрешима; неоднородная разрешима тогда и только тогда, когда выполнены условия:

$$1) \int_L g(t) e^{-\Gamma^+(t)} t^{m-1} dt = 0, \quad m = 1, \dots, -\kappa - 1;$$

$$2) \sqrt[n]{F^+(z)} \text{ не имеет в } D^+ \text{ точек ветвления.}$$

При выполнении их решение может быть получено из формул (5) при  $P_\kappa(z) \equiv 0$ .

Теперь возникает вопрос: в какой мере произвольными являются коэффициенты многочлена  $P_\kappa(z)$ , входящего в решения (4) и (5), при  $\kappa \geq 0$ ? В случае линейной задачи ответ прост — коэффициенты являются линейно независимыми, т. е. ими можно распорядиться так, чтобы удовлетворить  $\kappa + 1$  линейным условиям, например потребовать, чтобы решение приняло в  $\kappa + 1$  точках (безразлично в  $D^+$  или  $D^-$ ) заданные значения. Иначе обстоит дело в случае нелинейной задачи (1). Здесь число дополнительных условий, которым можно удовлетворить, существенно зависит от вида самих условий. Так, например, если потребовать, чтобы в некоторой точке  $z_0 \in D^+$   $\Phi^+(z)$  имела простой нуль, то, как уже отме-



чалось выше, это будет равносильно требованию, чтобы  $P_{\kappa}(z)$  или  $P_{\kappa}(z) + F^{+}(z)$  имели в  $z_0$  нуль порядка  $n$ .

Мы будем накладывать на искомое решение следующие стандартные условия (нуль порядка  $k$  считается  $k$  раз):

$$\Phi^{+}(z_i) = 0, \quad i = 1, \dots, k_0^{+}; \quad \Phi^{-}(\omega_j) = 0, \quad j = 1, \dots, k_0^{-}; \quad (6)$$

$$\Phi^{+}(z_{k_0^{+}+i}) = a_i, \quad i = 1, \dots, k^{+}; \quad \Phi^{-}(\omega_{k_0^{-}+j}) = b_j, \quad j = 1, \dots, k^{-},$$

и поставим вопрос: какому числу этих условий может удовлетворить решение задачи (1) при данном индексе?

В условиях (6) нулевые значения выделены, так что  $a_i \neq 0$  и  $b_j \neq 0$ .

3. Теоремы, дающие ответ на поставленный вопрос, базируются на ряде вспомогательных предложений, из которых мы приведем два основных.

**Теорема 1.** Среди многочленов  $P_m(z)$  степени  $m = nk + l$ , принимающих в точках  $z_1, \dots, z_k, \omega_1, \dots, \omega_l$  значения  $a_1, \dots, a_k, b_1, \dots, b_l$ , существуют многочлены вида  $C \prod_{r=1}^k (z - \alpha_r)^n \prod_{s=1}^l (z - \beta_s)$ , кратные нули которых  $\alpha_r \in \gamma_{\delta}(z_r)$  ( $r = 1, \dots, k$ ), а простые  $\beta_s \in \gamma_{\delta}(\omega_s)$  ( $s = 1, \dots, l$ );  $0 < \delta < \Delta/2$ , где  $\Delta$  — минимум расстояний точек друг от друга,  $\gamma_{\delta}(z)$  — круговая  $\delta$ -окрестность точки  $z$ .

Один из путей доказательства этой теоремы состоит в построении итерационного процесса с последующим доказательством его сходимости. Сходимость обеспечивается достаточно большим значением  $m$ .

Аналогично доказывается:

**Теорема 2.** Пусть точки  $z_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ),  $\omega_j$  ( $j = 1, \dots, l$ ) не лежат на  $L$ . Тогда среди многочленов  $P_m(z)$ ,  $m = nk + l$ , удовлетворяющих условиям

$$P_m(z_i) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(t)}{t - z_i} dt = a_i, \quad P_m(\omega_j) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(t)}{t - \omega_j} dt = b_j,$$

существуют такие, что

$$P_m(z) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(t)}{t - z} dt = \prod_{r=1}^k (z - \alpha_r)^n \prod_{s=1}^l (z - \beta_s) \left[ C + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(t)}{\prod_{r=1}^k (t - \alpha_r)^n \prod_{s=1}^l (t - \beta_s) (t - z)} dt \right],$$

$\alpha_r \in \gamma_{\delta}(z_r)$ ,  $\beta_s \in \gamma_{\delta}(\omega_s)$  и квадратная скобка не обращается в нуль в  $D^{+}$ ;  $0 < \delta < \Delta(L)/4$ , где  $\Delta(L)$  — минимум расстояния точек друг от друга и от  $L$ .

4. Следующие две теоремы дают ответ на поставленный вопрос.

В случае однородной задачи

$$[\Phi^{+}(t)]^n = G(t) \cdot \Phi^{-}(t), \quad \text{ind } G(t) = \kappa \geq 0 \quad (11)$$

верна

**Теорема II.** Если выполнено одно из неравенств:

$$\text{А. } k^{+} + k^{-} \leq \left[ \frac{\kappa - nk_0^{+} - k_0^{-}}{n} \right] + 1; \quad nk_0^{+} + k_0^{-} \leq \kappa;$$

$$\text{Б. } n(k_0^{+} + k^{+}) + k_0^{-} + k^{-} \leq \kappa,$$

то задача (1) имеет решение, удовлетворяющее условиям (6). Если оба неравенства не выполнены, то такого решения задача (1<sup>1</sup>), вообще говоря, не имеет.

Последнее утверждение можно уточнить следующим образом: из любых заданных условий (6) путем изменения в них, в случае необходимости, одного или двух значений можно получить такие, что не существует решения задачи (1<sup>1</sup>), им удовлетворяющего.

Доказательство опирается в основном на теорему 1. В случае неоднородной задачи

$$[\Phi^+(t)]^n = G(t)\Phi^-(t) + g(t), \quad \text{ind } G(t) = \kappa \geq 0 \quad (1^2)$$

имеет место

Т е о р е м а III. Если

$$B. n(k_0^+ + k^+) + k_1^- + k^- \leq \kappa,$$

то задача (1<sup>2</sup>) имеет решение, удовлетворяющее условиям (6), при любом свободном члене  $g(t)$ . Если B нарушено, то задача (1<sup>2</sup>), вообще говоря, не имеет такого решения.

Последнее утверждение уточняется следующим образом: из любых заданных условий (6) путем изменения в них, в случае необходимости, одного или двух значений можно получить такие, что при некоторых  $g(t)$  не существует решения задачи (1<sup>2</sup>), им удовлетворяющего.

Здесь основой доказательства служит теорема 2.

В заключение выражаю глубокую благодарность Ф. Д. Гахову за систематическое руководство при написании работы.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет

Поступило  
15 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ф. Д. Гахов, Краевые задачи, М., 1958. <sup>2</sup> Ф. Д. Гахов, Б. В. Хведелидзе, Математика в СССР за 40 лет, 1, 1959, стр. 498. <sup>3</sup> В. К. Наталевич, Уч. зап. Казанск. унив., 112, 10, 155 (1952). <sup>4</sup> В. К. Наталевич, Научн. тр. Новочеркасск. политехн. инст., 26, 455 (1955). <sup>5</sup> П. В. Соловьев, ДАН, 33, 190 (1941).



К. И. БАБЕНКО

# О НЕКОТОРЫХ КЛАССАХ ПРОСТРАНСТВ БЕСКОНЕЧНО ДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 22 II 1960)

В книге <sup>(1)</sup> введены и рассмотрены различные пространства типа  $S$ . Мы рассмотрим некоторые пространства типа  $S$  с точки зрения запаса функций в этих пространствах.

Пусть пространство  $S_{l_k}^{m_n}$  состоит из бесконечно дифференцируемых функций  $\varphi(x)$ , удовлетворяющих условиям

$$|x^k \varphi^{(n)}(x)| \leq A^k B^n l_k m_n, \quad k, n = 0, 1, 2, \dots; \quad -\infty < x < \infty, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, зависящие только от функции  $\varphi$ . Ниже мы всегда будем считать, что последовательности  $\{l_k\}$  и  $\{m_n\}$  неубывающие и  $l_0 = m_0 = 1$ .

Введем функции

$$L(x) = \sup_k \frac{|x|^k}{l_k}, \quad M(x) = \sup_n \frac{|x|^n}{m_n}. \quad (2)$$

Условия (1) можно записать в эквивалентном виде

$$|\varphi^{(n)}(x)| \leq B^n \frac{m_n}{L(x/A)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

Если обозначить через  $\tilde{S}_{l_k}^{m_n}$  двойственное пространство, то, как показано в работе <sup>(2)</sup>,  $\tilde{S}_{l_k}^{m_n} \in S_{m_k}^{l_{n+2}}$  и, следовательно,

$$|\tilde{\varphi}^{(n)}(x)| \leq A^n \frac{l_{n+2}}{M(x/B)}. \quad (4)$$

В работе (1) показано, что при  $|z| \geq 1$ ,  $z = x + iy$ , имеют место неравенства

$$|\varphi(z)| \leq \frac{B|z|^2}{A^2 L(|z|/4A)} \int_0^\infty \frac{\operatorname{ch} B y t}{M(t)} dt, \quad (5)$$

$$|\tilde{\varphi}(z)| \leq \frac{A}{M(|z|/B)} \int_0^\infty \frac{\operatorname{ch} A y t}{L(t)} dt. \quad (6)$$

Одновременно с пространствами  $S_{l_k}^{m_n}$  и  $\tilde{S}_{l_k}^{m_n}$  мы рассмотрим пространство  $S_l^m$ , состоящее из целых функций  $f(z)$ , подчиненных условию

$$|f(z)| \leq \exp \{l(A|y|) - m(B|z|)\}, \quad (7)$$

где  $z = x + iy$ ;  $A$  и  $B$  — постоянные, зависящие от  $f$ . Мы будем предполагать, что функции  $l(x)$  и  $m(x)$  удовлетворяют условию

$$xl'(x) \uparrow \infty, \quad xm'(x) \uparrow \infty.$$

Легко дать необходимое и достаточное условие нетривиальности пространства  $S_l^m$  при условии, что одна из функций  $l, m$  удовлетворяет некоторым требованиям регулярности роста. Условие тривиальности пространства  $S_l^m$  содержится в работе (3). Мы приведем здесь результат М. М. Джрбашяна в виде следующей леммы.

Лемма 1. Если для любого  $\theta > 0$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{l(\theta x)}{x} - \int_1^x \frac{m(u)}{u^2} du \right] = -\infty,$$

то пространство  $S_l^m$  пусто.

Рассмотрим вопрос о нетривиальности пространства  $S_l^m$ . Так как, по предположению,  $xm'(x) \uparrow \infty$ , то мы можем считать, что

$$m(x) = \int_0^x \frac{N(u)}{u} du,$$

где  $N(x)$  — неубывающая функция, принимающая только целые значения. Обозначим точки разрыва функции  $N(x)$ , расположенные в порядке возрастания, через  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n, \dots$ , где каждая точка повторена столько раз, сколько единиц содержится в величине соответствующего скачка.

Лемма 2. Если функция  $m(x)$  такова, что при  $k$  достаточно большом при  $x \rightarrow \infty$

$$x^{-k} \int_0^x \frac{m(u)}{u^2} du \downarrow 0, \quad (8)$$

и если

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{l(\theta x)}{x} - \int_1^x \frac{m(u)}{u^2} du \right] > -\infty,$$

то пространство  $S_l^m$  нетривиально.

Доказательство. Пусть  $p$  — целое число. Рассмотрим целую функцию

$$f(x) = \frac{2}{C_{2p}^p} \sum_{j=1}^p (-1)^{j-1} C_{2p}^{p+j} \frac{\sin jx}{j}.$$

Нетрудно проверить, что

$$f'(x) = 1 - \frac{2^{2p}}{C_{2p}^p} \sin^{2p} \frac{x}{2}.$$

Если  $x_0, 0 < x_0 < \pi$ , — нуль функции  $f'(x)$ , то  $f(x_0) = \max |f(x)| = M$ .

Рассмотрим функцию  $g(x) = \frac{1}{M} f(Mx)$ . Ясно, что  $g(x)$  удовлетворяет условиям

$$g'(0) = 1, \quad |g(x + iy)| \leq e^{p|y|}. \quad (9)$$

Нетрудно проверить, что в области  $G_{\eta, \delta}$ , определяемой неравенствами  $|\arg z| \leq \delta, |\arg z - \pi| \leq \delta, 0 \leq |z| \leq 1 + \eta$ , имеют место соотношения

$$\left| \frac{g(z)}{z} \right| \leq 1, \quad |g(z)| \leq 1. \quad (10)$$

Величины  $\delta$  и  $\eta > 0$  достаточно малы и зависят от  $p$ . Выберем  $p$  так, чтобы  $2p > k + 1$ , и рассмотрим функцию

$$f(z) = \prod_{m=1}^{\infty} \left( \frac{\rho_m g(z/\rho_m)}{z} \right)^2.$$



В силу (8) и выбора числа  $p$  бесконечное произведение будет сходиться. Оценим  $|f(z)|$ . Пусть выполнено какое-либо из условий  $|\arg z| \leq \delta$ ,  $|\arg z - \pi| \leq \delta$ . Определим  $n$  из неравенств  $\rho_n \leq |z| < \rho_{n+1}$ . Тогда

$$|f(z)| = \left| \frac{\prod_{m=1}^n g^2(z/\rho_m)}{(z^n/\rho_1\rho_2\cdots\rho_n)^2} \prod_{n+1}^{\infty} \frac{g^2(z/\rho_m)\rho_m^2}{z^2} \right| < \left| \prod_1^n g^2\left(\frac{z}{\rho_m}\right) \right| e^{-2m(|z|)},$$

так как при  $m \geq n+1$   $z/\rho_m \in G_{\eta, \delta}$ . Используя (9) и (10), мы получим

$$|f(z)| < \exp \left[ 2py \sum_{\rho_m \leq \frac{|z|}{1+\eta}} \frac{1}{\rho_m} - 2m(|z|) \right].$$

Но

$$\sum_{\rho_m \leq \frac{|z|}{1+\eta}} \frac{1}{\rho_m} < A_{\eta} \int_1^y \frac{m(t)}{t^2} dt + \frac{A_{\eta}}{y} m\left(\frac{|z|}{1+\eta/2}\right).$$

Поэтому

$$|f(z)| \leq \exp \left\{ 2pA_{\eta}y \int_1^y \frac{m(u)}{u^2} du - m(|z|) + C \right\}. \quad (11)$$

Рассмотрим теперь случай, когда  $\delta < \arg z < \pi - \delta$  или  $\pi + \delta < \arg z < 2\pi - \delta$ . Так как  $\log \frac{g(z)}{z} = O(z^{2p})$  при  $|z| \leq 1$ , то

$$|f(z)| \leq \exp \left\{ 2py \sum_1^n \frac{1}{\rho_m} + C_1|z|^{2p} \sum_{n+1}^{\infty} \frac{1}{\rho_m^{2p}} - 2m(|z|) \right\}.$$

Но

$$\sum_{n+1}^{\infty} \frac{1}{\rho_m^{2p}} < (2p+1)^3 \int_{|z|}^{\infty} \frac{dt}{t^{2p}} \int_1^t \frac{m(u)}{u^2} du.$$

Применяя (8), мы получим

$$|f(z)| \leq \exp \left\{ C_2(z) \int_1^{2|z|} \frac{m(u)}{u^2} du - m(|z|) \right\}. \quad (12)$$

Из неравенств (11) и (12) вытекает, что для любого  $z$  имеет место неравенство

$$|f(z)| < \exp \left\{ V\bar{\theta}|y| \int_1^{V\bar{\theta}|y|} \frac{m(u)}{u^2} du - m(|z|) + C \right\},$$

где  $\theta$  — постоянная, зависящая от  $p$ . В силу условия леммы

$$|f(z)| < \exp \{ l(\theta|y|) - m(|z|) + D \},$$

где  $D$  — постоянная. Таким образом, пространство  $S_l^m$  негравитально.

**Теорема 1.** Пусть  $m(x)$  удовлетворяет условию (8). Для того чтобы пространство  $S_l^m$  было негравитальным, необходимо и достаточно, чтобы хотя бы для одного  $\theta > 0$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{l(\theta x)}{x} - \int_1^x \frac{m(u)}{u^2} du \right] > -\infty.$$

Пусть функция  $L(x)$  такова, что  $\frac{d}{dx} \log L(x) \uparrow \infty$ . Тогда, если обозначить через  $\phi(x)$  функцию, обратную к  $\frac{d}{dx} \log L(x)$ , и положить

$$l(x) = \int_0^x \phi(t) dt, \quad (13)$$

мы сразу получаем, что вопрос о нетривиальности пространства  $S_{lk}^{m_n}$  эквивалентен вопросу о нетривиальности пространства  $S_l^m$ , где  $l(x)$  определено по отношению (13), а  $m(x) = \log M(x)$ .

Рассмотрим случай, когда  $M(x)$  — функция бесконечного порядка, т. е.

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow \infty} \frac{\log \log M(x)}{\log x} = \infty. \quad (14)$$

Если имеет место (14), мы будем требовать, чтобы

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\log \log M(x)}{\log x} > 1. \quad (15)$$

Тогда функция  $\int_1^{\infty} \frac{\chi(xt)}{M(t)} dt$  конечного порядка, и для нетривиальности класса необходимо, чтобы и  $L(x)$  была конечного порядка. Мы будем говорить, что функции  $L(x)$  и  $M(x)$  удовлетворяют условию  $(\alpha)$ , если выполнены следующие соотношения:

1. Если  $M(x)$  конечного порядка, то всегда найдется такое  $k$ , что

$$x^{-k} \int_0^x \frac{\log M(u)}{u^2} du \downarrow 0, \quad (16)$$

а функция  $L(x)$  удовлетворяет условию  $\frac{d}{dx} \log L(x) \uparrow \infty$ .

2. Если  $M(x)$  удовлетворяет (14), то имеет место и (15), и п. 1 имеет место для функций  $L(x)$  и  $M(x)$ .

Из теоремы 1 следует

**Теорема 2.** Если  $L(x)$  и  $M(x)$  удовлетворяют условию  $(\alpha)$ , то пространство  $S_{lk}^{m_n}$  нетривиально тогда и только тогда, когда хотя бы для одного  $\theta > 0$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{l(\theta x)}{x} - \int_0^x \frac{\log M(u)}{u^2} du \right] > -\infty,$$

где  $l(x)$  определено по формуле (13).

Наконец, условия нетривиальности пространства  $S_{lk}^{m_n}$  можно сформулировать следующим интересным способом. Пусть  $\mu(x)$  — функция, обратная к функции  $\int_0^x \frac{\log M(u)}{u^2} du$ .

**Теорема 3.** Если для любого  $\theta > 0$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{L(\theta x)}{M[\mu(x)]} = \infty, \quad (1)$$

то пространство  $S_{lk}^{m_n}$  тривиально. Если функции  $L(x)$ ,  $M(x)$  удовлетворяют условию  $(\alpha)$  и хотя бы для одного  $\theta > 0$

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow \infty} \frac{L(\theta x)}{M[\mu(x)]} < \infty, \quad (18)$$

то  $S_{lk}^{m_n}$  нетривиально.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
11 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Пространства основных обобщенных функций, М., 1958. <sup>2</sup> К. И. Бабенко, Тр. Моск. матем. общ., 5, 523 (1956). <sup>3</sup> М. М. Джрбашян, Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем. наук, 10, № 6, 7 (1957).



И. Е. БУРМИСТРОВИЧ

ВЛОЖЕНИЕ АДДИТИВНОЙ КАТЕГОРИИ В КАТЕГОРИЮ  
С ПРЯМЫМИ ПРОИЗВЕДЕНИЯМИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 22 II 1960)

В заметке вводится категория матриц над данной аддитивной категорией  $K$  и доказывается, что она является минимальным расширением категории  $K$ , в котором существуют прямые произведения для любых конечных наборов объектов\*. Отсюда вытекает, в частности, теорема о кольце эндоморфизмов абелевой группы, разложенной в прямую сумму конечного числа подгрупп (см. (4)).

**О п р е д е л е н и е 1.** Назовем категорию аддитивной, если в каждом множестве  $H(a, b)$  определено сложение, относительно которого оно является абелевой полугруппой с нулем, и это сложение связано с умножением законами дистрибутивности.

**О п р е д е л е н и е 2.** Объект  $g$  аддитивной категории называется прямым произведением объектов  $a_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , если заданы отображения  $\pi_i: g \rightarrow a_i$ , называемые проекциями, и  $\sigma_i: a_i \rightarrow g$ , называемые вложениями, причем

$$\sigma_i \pi_j = \begin{cases} \varepsilon_{a_i} & \text{при } i = j, \\ \omega & \text{при } i \neq j; \end{cases} \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n \pi_i \sigma_i = \varepsilon_g. \quad (2)$$

Будем обозначать прямое произведение

$$g = a_1 \times a_2 \times \dots \times a_n \quad (\pi_i, \sigma_i).$$

**О п р е д е л е н и е 3.** Дана аддитивная категория  $\bar{K}$  и в ней полная\*\* подкатегория  $K$ . Будем говорить, что  $\bar{K}$  является пополнением  $K$ , если прямое произведение любых двух объектов из  $\bar{K}$  существует и каждый объект из  $\bar{K}$  является прямым произведением конечного числа объектов из  $K$ .

**О п р е д е л е н и е 4.** Скелетом категории  $K$  называется полная подкатегория  $S(K)$ , порожденная объектами, взятыми по одному из каждого класса эквивалентных объектов. Категории с изоморфными скелетами называются коэкстенсивными.

Для дальнейшего нам нужно построить категорию матриц  $K^M$  над аддитивной категорией  $K$ . Объектами  $K^M$  считаем всевозможные конечные упорядоченные наборы объектов из  $K$ , не обязательно различных. Пусть  $A = (a_1, \dots, a_m)$  и  $B = (b_1, \dots, b_n)$  — два таких набора. Отображением  $h: A \rightarrow B$

\* Определения и обозначения по теории категорий см. в (1-3).

\*\* Т. е. подкатегория, содержащая вместе с любыми двумя объектами  $a, b$  все множество  $H(a, b)$ .

считаем всякую матрицу, у которой на пересечении  $i$ -й строки и  $j$ -го столбца стоит отображение  $\alpha_{ij}$ :  $a_i \rightarrow b_j$ ,  $\alpha_{ij} \in K$ ;  $i = 1, \dots, m$ ;  $j = 1, \dots, n$ .

Назовем пару наборов  $(a_1, \dots, a_m; b_1, \dots, b_n)$  типом матрицы  $h$ .

Так как категория  $K$  аддитивная, то эти матрицы можно складывать и умножать по правилам, обычным для сложения и умножения прямоугольных матриц.

Легко видеть, что  $K^M$  будет аддитивной категорией, причем, если в категории  $K$  все  $H(a, b)$  были по сложению абелевыми группами, то это же имеет место и в  $K^M$ . Для объекта  $A = (a_1, \dots, a_m)$  категории  $K^M$  единичным отображением служит матрица

$$\varepsilon_A = \begin{pmatrix} \varepsilon_{a_1} & & 0 \\ & \varepsilon_{a_2} & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \varepsilon_{a_m} \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что  $(K^M)^M \cong K^M$ .

Частным случаем категории  $K^M$  является совокупность всевозможных прямоугольных матриц над ассоциативным кольцом с единицей — последнее является аддитивной категорией с одним объектом.

**Лемма.** *Объект  $C = (a_1, \dots, a_m, b_1, \dots, b_n)$  категории  $K^M$  является прямым произведением объектов  $A = (a_1, \dots, a_m)$  и  $B = (b_1, \dots, b_n)$ .*

Действительно, проекциями служат матрицы

$$\pi_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_{a_1} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_{a_m} \\ & & & 0 \end{pmatrix} \quad (m+n \text{ строк, } m \text{ столбцов}),$$

$$\pi_2 = \begin{pmatrix} & 0 & \\ \varepsilon_{b_1} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_{b_n} \end{pmatrix} \quad (m+n \text{ строк, } n \text{ столбцов}),$$

а вложениями — матрицы

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_{a_1} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_{a_m} & \\ & & & 0 \end{pmatrix} \quad (m \text{ строк, } m+n \text{ столбцов}),$$

$$\sigma_2 = \begin{pmatrix} & \varepsilon_{b_1} & 0 \\ 0 & & \ddots \\ & 0 & \varepsilon_{b_n} \end{pmatrix} \quad (n \text{ строк, } m+n \text{ столбцов}).$$

Матрицы для проекций и вложений получаются, следовательно, из матрицы  $\varepsilon_C$ , если «разрезать» ее в вертикальном или, соответственно, в горизонтальном направлении.

Свойства (1) и (2) очевидны.

**Теорема.** *Категория  $K^M$  является пополнением аддитивной категории  $K$ . Это пополнение единственно с точностью до коэкстенсивности.*

Первое утверждение теоремы непосредственно вытекает из предыдущей леммы, так как всякий объект  $A = (a_1, \dots, a_m)$  категории  $K^M$  будет прямым произведением объектов  $a_1, \dots, a_m$  категории  $K$ .

Пусть теперь даны аддитивная категория  $K$  и некоторое ее пополнение  $\bar{K}$ . Нужно показать, что скелеты  $S(K^M)$  и  $S(\bar{K})$  категорий  $K^M$  и  $\bar{K}$  изоморфны.



Для этого нам понадобится следующая

Лемма. Существует аддитивный ковариантный функтор

$$F: K^M \rightarrow S(\bar{K}),$$

который отображает  $K^M$  на всю категорию  $S(\bar{K})$  и обладает тем свойством, что полный прообраз каждого объекта из  $S(\bar{K})$  является классом эквивалентных объектов в  $K^M$ .

Функтор  $F$  определим следующим образом. Объекту  $A = (a_1, \dots, a_m)$  из  $K^M$  ставим в соответствие объект  $F(A) = a = a_1 \times \dots \times a_m$  ( $\pi_i, \sigma_i$ ) из  $S(\bar{K})$ . При этом не предполагается, что  $a_i, \pi_i, \sigma_i \in S(\bar{K})$ , но объект  $a = a_1 \times \dots \times a_m$  в  $S(\bar{K})$ , по условию, существует, притом единственный. Матрице  $(\alpha_{ij})$  типа  $(a_1, \dots, a_m; b_1, \dots, b_n)$  ставим в соответствие отображение

$$F((\alpha_{ij})) = \sum_{i,j} \pi_i \alpha_{ij} \sigma'_j: a \rightarrow b,$$

где

$$a = a_1 \times \dots \times a_m \quad (\pi_i, \sigma_i),$$

$$b = b_1 \times \dots \times b_n \quad (\pi'_j, \sigma'_j).$$

Легко видеть, что этот функтор удовлетворяет требованиям леммы. Поэтому функтор

$$F_1: S(K^M) \rightarrow S(\bar{K}),$$

индуцированный функтором  $F$ , осуществляет изоморфное отображение скелета  $S(K^M)$  на скелет  $S(\bar{K})$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. Eilenberg, S. Mac Lane, Trans. Am. Math. Soc., 58, 231 (1945). <sup>2</sup> J. R. Isbell, Canad. J. Math., 9, 563 (1957). <sup>3</sup> А. Г. Курош, Тр. Моск. матем. общ., 8, 391 (1959). <sup>4</sup> А. Г. Курош, Теория групп, М., 1953, стр. 140.

Г. В. ВИРАБЯН

# О СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ДВУХ ОПЕРАТОРОВ, ПОРОЖДЕННЫХ ОДНИМ КЛАССОМ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТИПА С. Л. СОБОЛЕВА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 24 II 1960)

Пусть  $\Omega$  — конечная область  $n$ -мерного евклидова пространства  $R_n$ , ограниченная достаточно гладкой гиперповерхностью  $\Gamma$ . Рассмотрим в области  $\Omega$  гильбертово пространство  $H_1$ , которое получается путем замыкания линейного многообразия  $D_{\mathfrak{A}}$  гладких соленоидальных  $n$ -мерных векторов, компоненты которых интегрируемы с квадратом модуля в области  $\Omega$ , в смысле скалярного произведения

$$(u, v)_1 = \int_{\Omega} \{u_1 \bar{v}_1 + u_2 \bar{v}_2 + \dots + u_n \bar{v}_n\} d\Omega. \quad (1)$$

В гильбертовом пространстве  $H_1$  рассмотрим оператор  $\mathfrak{A}$ , заданный по формуле

$$v \in D_{\mathfrak{A}}, \quad \mathfrak{A}v = Av + B \operatorname{grad} Sv, \quad Sv = P, \quad (2)$$

где  $P$  определяется из краевой задачи

$$L(P) = \operatorname{div} Av, \quad P|_{\Gamma} = 0, \quad (3)$$

$L = - \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( b_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \right)$  — дифференциальный оператор второго порядка с переменными коэффициентами эллиптического типа;  $A$  и  $B$  —  $n$ -мерные квадратные переменные матрицы  $A = \|a_{ij}\|$ ,  $B = \|b_{ij}\|$  ( $i, j = 1, 2, \dots, n$ ), причем: 1)  $A^2 = E$ ; 2)  $B$  — положительно-определенная матрица; 3)  $AB = BA$ .

Оператор  $\mathfrak{A}$  порожден следующим классом систем дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами типа С. Л. Соболева <sup>(1)</sup>:

$$\frac{\partial^2 v_i}{\partial t^2} = \sum_{j=1}^n a_{ij} v_j + \sum_{j=1}^n b_{ij} \frac{\partial P}{\partial x_j}, \quad \sum_{i=1}^n \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4)$$

С другой стороны, рассмотрим гильбертово пространство  $H_2$ , которое получается из линейного многообразия  $D_Q$  бесконечно дифференцируемых финитных функций в области  $\Omega$  путем замыкания в смысле скалярного произведения

$$(u, v)_2 = \int_{\Omega} \sum_{i,j=1}^n b_{ij} \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_j} d\Omega = \int_{\Omega} Lu \cdot \bar{v} d\Omega, \quad (5)$$

или, что то же самое,

$$(u, v)_2^* = \int_{\Omega} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x_j} d\Omega. \quad (6)$$



В гильбертовом пространстве  $H_2$  рассмотрим оператор  $Q$ , заданный по формуле  $Q = -L^{-1}M$ , где  $L^{-1}$  — оператор, обратный к эллип-

тическому оператору  $L = - \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( b_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \right)$ ,  $M = \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( c_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \right)$ ,  $\|c_{ij}\| = \|a_{ij}\| \|b_{ij}\|$ , т. е.  $C = AB$ .

Обозначим через  $H_1^{(A)}$  собственное подпространство оператора  $\mathfrak{A}$ , соответствующее матрице  $A$ .

Через  $H_1^{(1)}$  и  $H_2^{(1)}$  обозначим подпространства, которые соответствуют дискретным частям спектров соответственно для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_1 \ominus H_1^{(A)}$  и для оператора  $Q$  в  $H_2$ . Положим

$$H_{\mathfrak{A}} = H_1 \ominus \{H_1^{(A)} \oplus H_1^{(1)}\}, \quad H_Q = H_2 \ominus H_2^{(1)}. \quad (7)$$

В работе (1) Р. А. Александрияном установлена в некотором смысле спектральная эквивалентность операторов  $\mathfrak{A}$  и  $Q$ . В настоящей заметке нами устанавливается в известном смысле более глубокая спектральная связь этих операторов, а именно доказывается следующая:

**Теорема.** В случае непрерывного спектра через полную систему собственных дифференциалов оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$  можно построить полную систему собственных дифференциалов для оператора  $Q$  в  $H_Q$  и наоборот.

**Доказательство.** Пусть  $\mathbf{v}(\lambda) = (v_1(\lambda), v_2(\lambda), \dots, v_n(\lambda)) \in H_{\mathfrak{A}}$  — собственный дифференциал для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ ; это значит

$$\mathfrak{A}[\Delta \mathbf{v}(\lambda)] = \int_{\Delta} \lambda d\mathbf{v}(\lambda) \quad (8)$$

для всех интервалов  $\Delta$ , т. е.

$$A[\Delta \mathbf{v}(\lambda)] + B \operatorname{grad} [\Delta P(\lambda)] = \int_{\Delta} \lambda d\mathbf{v}(\lambda), \quad (9)$$

где  $L(P(\lambda)) = \operatorname{div} A\mathbf{v}(\lambda)$ ,  $P(\lambda)|_{\Gamma} = 0$ . Тогда можно доказать, что  $P(\lambda)$  есть собственный дифференциал для оператора  $Q$  в  $H_Q$ . Обратно, если  $u(\lambda)$  есть собственный дифференциал для оператора  $Q$  в  $H_Q$ , то непосредственной проверкой можно убедиться, что вектор

$$\mathbf{v}(\lambda) = AB \operatorname{grad} u(\lambda) + \int_{-\infty}^{\lambda} \mu dB \operatorname{grad} u(\mu) \quad (10)$$

есть собственный дифференциал для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ . Остается доказать, что указанными построениями мы получаем все собственные дифференциалы операторов  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$  и  $Q$  в  $H_Q$ , т. е. доказать так называемое свойство полноты.

Предположим, что  $u(\lambda) \in H_Q$  — собственный дифференциал для оператора  $Q$  в  $H_Q$ ; тогда, как было показано выше, вектор-функция

$$\mathbf{v}(\lambda) = AB \operatorname{grad} u(\lambda) + \int_{-\infty}^{\lambda} \mu dB \operatorname{grad} u(\mu) \quad (11)$$

будет собственным дифференциалом для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ . Далее, пусть  $u^*(\lambda)$  — собственный дифференциал оператора  $Q$  в  $H_Q$ , соответствующий собственному дифференциалу  $\mathbf{v}(\lambda)$  оператора  $\mathfrak{A}$ , т. е.

$$Lu^*(\lambda) = \operatorname{div} A\mathbf{v}(\lambda); \quad (12)$$

$$u^*(\lambda)|_{\Gamma} = 0. \quad (13)$$

Докажем, что дифференциальные подпространства  $\overline{\{u(\lambda)\}}$  и  $\overline{\{u^*(\lambda)\}}$ , порожденные соответственно собственными дифференциалами  $u(\lambda)$  и  $u^*(\lambda)$  оператора  $Q$  в  $H_Q$ , совпадают, т. е.

$$\overline{\{u(\lambda)\}} \equiv \overline{\{u^*(\lambda)\}}. \quad (14)$$

Для этого заметим, что из (11) и (12) имеем

$$\begin{aligned} Lu^*(\lambda) &= \operatorname{div} B \operatorname{grad} u(\lambda) + \operatorname{div} A \left\{ \int_{-\infty}^{\lambda} \lambda dB \operatorname{grad} u(\lambda) \right\} = \\ &= -Lu(\lambda) - \int_{-\infty}^{\lambda} \mu dMu(\mu) = -Lu(\lambda) - M \left\{ \int_{-\infty}^{\lambda} \lambda du(\lambda) \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда

$$u^*(\lambda) = -u(\lambda) + Q \left\{ \int_{-\infty}^{\lambda} \lambda du(\lambda) \right\} = (Q^2 - E)u(\lambda). \quad (16)$$

Тогда мы должны доказать, что

$$\overline{\{(Q^2 - E)u(\lambda)\}} \equiv \overline{\{u(\lambda)\}}. \quad (14^*)$$

Очевидно, что

$$\overline{\{(Q^2 - E)u(\lambda)\}} \subset \overline{\{u(\lambda)\}} \quad (17)$$

Далее, из

$$(v, (Q^2 - E)u(\lambda))_2 = 0 \quad (18)$$

следует

$$((Q^2 - E)v, u(\lambda)) = 0, \quad (19)$$

т. е.

$$(Q^2 - E)v = 0, \quad (20)$$

а поскольку числа  $\pm 1$  не являются собственными значениями для оператора  $Q$  в  $H_Q$ , то

$$v \equiv 0, \quad (21)$$

и, значит, (14) доказано.

Таким образом, мы доказали, что через полную систему собственных дифференциалов оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$  можно построить полную систему собственных дифференциалов для оператора  $Q$  в  $H_Q$ .

Для доказательства обратного утверждения предположим, что  $v(\lambda)$  — некоторый собственный дифференциал для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ . Пусть  $P(\lambda)$  — собственный дифференциал для оператора  $Q$  в  $H_Q$ , соответствующий  $v(\lambda)$ . Пусть, далее,  $v^*(\lambda) = AB \operatorname{grad} P(\lambda) + B \operatorname{grad} \int_{-\infty}^{\lambda} \mu dP(\mu)$  — собственный дифференциал для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ , соответствующий собственному дифференциалу  $P(\lambda)$  для оператора  $Q$  в  $H_Q$ . Покажем, что дифференциальные подпространства  $\overline{\{v(\lambda)\}}$  и  $\overline{\{v^*(\lambda)\}}$ , порожденные соответственно собственными дифференциалами  $v(\lambda)$  и  $v^*(\lambda)$  для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ , совпадают, т. е.

$$\overline{\{v(\lambda)\}} \equiv \overline{\{v^*(\lambda)\}}. \quad (22)$$



Для этого заметим, что

$$B \operatorname{grad} P(\lambda) = \mathfrak{A} \mathbf{v}(\lambda) - A \mathbf{v}(\lambda). \quad (23)$$

Далее,

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^*(\lambda) &= A \mathfrak{A} \mathbf{v}(\lambda) - A^2 \mathbf{v}(\lambda) + \int_{-\infty}^{\lambda} \mu d \mathfrak{A} \mathbf{v}(\mu) - \int_{-\infty}^{\lambda} \mu d A \mathbf{v}(\mu) = \\ &= A \mathfrak{A} \mathbf{v}(\lambda) - \mathbf{v}(\lambda) + \mathfrak{A}^2 \mathbf{v}(\lambda) - A \mathfrak{A} \mathbf{v}(\lambda) = (\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{v}(\lambda). \end{aligned} \quad (23^*)$$

Таким образом, мы должны доказать, что  $\overline{\{\mathbf{v}(\lambda)\}} \equiv \overline{\{(\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{v}(\lambda)\}}$   
Очевидно

$$\overline{\{(\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{v}(\lambda)\}} \subset \overline{\{\mathbf{v}(\lambda)\}}. \quad (24)$$

Далее, из того, что

$$(\mathbf{w}, (\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{v}(\lambda))_1 = 0 \quad (25)$$

для всех  $\lambda$ , следует, что

$$((\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{w}, \mathbf{v}(\lambda))_1 = 0, \quad (26)$$

откуда

$$(\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{w} = 0, \quad (27)$$

а поскольку числа  $\pm 1$  не являются собственными значениями для оператора  $\mathfrak{A}$  в  $H_{\mathfrak{A}}$ , получим

$$\mathbf{w} \equiv 0, \quad (28)$$

т. е. подпространства  $\overline{\{\mathbf{v}(\lambda)\}}$  и  $\overline{\{(\mathfrak{A}^2 - E) \mathbf{v}(\lambda)\}}$  совпадают. Этим теорема полностью доказана.

Вычислительный центр  
Академии наук АрмССР

Поступило  
25. I. 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Р. А. Александрян, ДАН, 131, № 3 (1960). <sup>2</sup> Г. В. Вирабян, ДАН, 128, № 1 (1959).

М. И. ВИШИК и член-корреспондент АН СССР Л. А. ЛЮСТЕРНИК

О НАЧАЛЬНОМ СКАЧКЕ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ МАЛЫЙ ПАРАМЕТР

Мы рассматриваем, для простоты, задачу Коши для нелинейного дифференциального уравнения второго порядка

$$L_\varepsilon y \equiv \varepsilon y'' + \varphi(x, y, y') = 0, \quad y|_{x=0} = y_0, \quad y'|_{x=0} = C/\varepsilon^\beta \quad (\beta > 0) \quad (1)$$

и исследуем геометрический предел при  $\varepsilon \rightarrow 0$  интегральных кривых  $y_\varepsilon$  этой задачи, который может содержать отрезок оси  $Oy$ :  $[y_0, y_0 + B]$ . Мы говорим, что в этом случае имеет место явление начального скачка. Для квазилинейного уравнения это явление рассмотрено в <sup>(1)</sup>. Мы будем предполагать, что  $\varphi(x, y, y')$  растет при  $y' \rightarrow \infty$  как  $|y'|^l$ ,  $0 < l \leq 2$  (именно при этих условиях возможен начальный скачок).

Рассмотрим сначала случай, когда  $l = 1 + \alpha$ ,  $0 < \alpha < 1$ . Для получения асимптотического разложения любого порядка решения  $y_\varepsilon = y_\varepsilon(x)$  задачи (1) будем предполагать при больших  $y'$ ,  $y' > N$  (и аналогичное разложение при  $y' < -N$ )

$$\varphi(x, y, y') = y'^{1+\alpha} \left[ \phi_{00}(x, y) + \sum_{i,j} \phi_{ij}(x, y) (y')^{-i-k-j} \right], \quad k > 0, \quad (2)$$

$$\phi_{00}(y) \geq a^2 > 0;$$

сумма  $\sum$  берется по индексам  $i \geq 0, j \geq 0, i + j > 0$ ; эта сумма может быть конечной или бесконечной по одному или обоим индексам (в этом случае сходимость понимается в асимптотическом смысле); наконец, под такой суммой мы понимаем также конечную сумму остаточным членом. В частности, например, можем иметь  $\varphi(x, y, y') = y'^{1+\alpha} [\phi_{00}(x, y) + O(1) y'^{-r}]$ ,  $r > 0$ , или, например при  $y' > 0$

$$\varphi(x, y, y') = y'^{1+\alpha} \frac{y'}{\sqrt{1+(y')^2}} + a y' = y'^{1+\alpha} \left[ 1 + \sum C_i (y')^{-2i} + a y'^{-\alpha} \right].$$

Отметим, что более сложные разложения функции  $\varphi$  типа (2) отразятся лишь на оценках. Исследование первого приближения, когда  $\varphi$  заменяется на  $\phi_{00}(0, y) y'^{1+\alpha}$ , показывает, что явление скачка будет иметь место, если в (1) положить  $y'|_{x=0} = \frac{C}{\varepsilon^\beta}$ , где  $\beta = (1 - \alpha)^{-1}$  (для определенности считаем  $C > 0$ ). При этом длина  $B$  начального скачка определяется из уравнения

$$C^{1-\alpha} = (1 - \alpha) \int_{y_0}^{y_0+B} \phi_{00}(0, y) dy. \quad (3)$$

Для построения асимптотического разложения  $y_\varepsilon$  целесообразно (ср., например, с работами <sup>(2,3)</sup>) разбить область быстрого изменения  $y$  на две зоны. Третья зона представляет собой остальную часть полуоси  $x > 0$ .



В первой зоне — зоне главной части скачка  $y_\varepsilon$  — переменная  $y$  изменяется на конечную величину, близкую к  $B$ , а  $x$  — на величину порядка  $O(\varepsilon^\gamma)$ ,  $\gamma > 1$ . Поэтому целесообразно в (1) принять  $y$  в качестве аргумента, а  $x = x(y)$ , и уравнение (1) в силу (2) примет вид

$$\varepsilon \frac{d^2 x}{dy^2} = \left( \frac{dx}{dy} \right)^{2-\alpha} \left[ \phi_{00}(x, y) + \sum_{r, p} \phi_{pr}(x, y) \left( \frac{dx}{dy} \right)^{pk+r} \right]. \quad (4)$$

Представляя  $\phi_{pr}(x, y)$  в виде

$$\phi_{pr}(x, y) = \phi_{pr0}(y) + \sum_{s \geq 1} x^s \phi_{prs}(y) \quad (5)$$

и делая замену переменных

$$x = \varepsilon^\beta x_1 = \varepsilon^{1/(1-\alpha)} x_1,$$

получим из (4), (5)

$$\frac{d^2 x_1}{dy^2} = \left( \frac{dx_1}{dy} \right)^{2-\alpha} \left[ \phi(y) + \sum_{i \geq 0} \varepsilon^{\beta i} x_1^i \phi_{00i}(y) + \sum_{p, r} \sum_{j \geq 0} \varepsilon^{\beta(j+pk+r)} x_1^j \left( \frac{dx_1}{dy} \right)^{pk+r} \phi_{prj}(y) \right], \quad (6)$$

$$x_1(0) = y_0, \quad x_1'(0) = 1/C \quad (\phi(y) = \phi_{000}(y)).$$

Будем искать

$$x_1(y) = x_{1\varepsilon}(y) = x_{00}(y) + \sum_{m+n \geq 0} x_{mn}(y) \varepsilon^{m\beta+nk\beta}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) и приравнивая члены при одинаковых степенях  $\varepsilon$ , получаем двойную последовательность уравнений

$$\frac{d^2 x_{00}}{dy^2} - \phi(y) \frac{dx_{00}}{dy} = 0, \quad x_{00}|_{y=y_0} = 0, \quad x_{00}'|_{y=y_0} = \frac{1}{C}; \quad (8)$$

$$\frac{d^2 x_{mn}}{dy^2} - (2-\alpha)\phi(y) \left( \frac{dx_{00}}{dy} \right)^{1-\alpha} \frac{dx_{mn}}{dy} = U_{mn}, \quad x_{mn}|_{y=y_0} = x_{mn}'|_{y=y_0} = 0, \quad (9)$$

где  $U_{mn}$  выражается через  $x_{ij}$ ,  $dx_{ij}/dy$ ,  $i \leq m$ ,  $j \leq n$ ,  $i+j < m+n$ :

$$U_{mn} = \sum C_{pru} \phi_{prt} \left( \frac{dx_{00}}{dy} \right)^{2-\alpha+pk+r} \prod_{i=1}^t x_{mi} n_i \cdot \prod_{j=1}^u \frac{x_{mj} n_j}{x_{00}}. \quad (10)$$

Уравнение (8) решается в квадратурах, и из вида его решения следует выражение (3) для скачка. Решая последовательно уравнения (9) относительно  $x_{mn}$  при  $y_0 \leq y < y_0 + B = \bar{y}$ , получаем следующие оценки роста  $x_{mn}(y)$  вблизи  $\bar{y}$  ( $y < \bar{y}$ ):

$$x_{mn} = O(1)(\bar{y} - y)^{-\frac{(m+1)+nk}{1-\alpha}} = O(1)(\bar{y} - y)^{-(m+1)\beta - nk\beta}, \quad (11)$$

$$\frac{dx_{mn}}{dy} = O(1)(\bar{y} - y)^{-\frac{(m+1)+nk}{1-\alpha} - 1} = O(1)(\bar{y} - y)^{-(m+1)\beta - nk\beta - 1}.$$

Мы будем считать, что первая зона кончается при  $y = y_k$ , где  $y_k < \bar{y}$ ,  $\bar{y} - y_k = O(\varepsilon^\sigma)$ ,  $\sigma < 1$ . Ему отвечает значение  $x = x_k = O(\varepsilon^{\gamma_1})$ ,  $\gamma_1 = \frac{1-\sigma\alpha}{1-\alpha} > 1$ . В этой же точке мы имеем значение  $\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_k} = p_0 = O\left(\varepsilon^{-\frac{1-\sigma}{1-\alpha}}\right) = O(\varepsilon^{-(1-\sigma)\beta})$ .

Вторая зона простирается от  $x = x_k$  до  $x = O(\varepsilon)$ . В этой зоне скачок по  $y$  будет мал вместе с  $\varepsilon$ , а  $y'_x$  меняется от  $p_0$  до конечной величины. Решаем во второй зоне задачу Коши для (1) при условиях:

$$y|_{x=x_k} = y_k, \quad \frac{dy}{dx}|_{x=x_k} = p_0. \quad (12)$$

В этой зоне мы будем искать разложение  $y$  (и  $y'_x$ ) по целым степеням  $\varepsilon$ :

$$y = y_k + (y - y_k) = y_k + \sum_{i=1} \varepsilon^i y_i = y_k + \varepsilon \sum_{i=1} \varepsilon^i z_i \quad (\varepsilon z_i = y_i), \quad (13)$$

$$y'_x = p + \sum_{i=1} \varepsilon^i y'_{ix}. \quad y_i|_{x=x_k} = y'_i|_{x=x_k} = 0 \quad \left( i > 0; \varepsilon z_{n-1} = \int_{x_k}^x y'_{n-1} dx \right).$$

Отсюда в этой зоне имеем ( $x = x_k + \varepsilon \tau$ )

$$\varphi(x, y, y') = \varphi\left(x_k + \varepsilon \tau, y_k + \varepsilon \sum_{i=1} \varepsilon^i z_i, p + \sum_{l=1} \varepsilon^l y'_l\right) = \quad (14)$$

$$= \varphi(p) + \sum_{r, s, t} \varphi_{rst}(p) \varepsilon^r \tau^r \varepsilon^s \left( \sum_{i=1} \varepsilon^i z_i \right)^s \left( \sum_{l=1} \varepsilon^l y'_l \right)^t,$$

где  $\varphi(p) = \varphi_{000}(p)$ . При этом мы предполагаем

$$\varphi_{rst}(p) = O(1) \varphi(p) p^{-t} = O(1) p^{1+\alpha-t} \quad (15)$$

(ср. с разложением (2)). (В случае, когда в (2) суммы конечные, (15) следует из (2).) В первом приближении уравнение (1) в силу (13), (14) принимает вид

$$\varepsilon \frac{dp}{dx} + \varphi(p) = 0, \quad p|_{x=x_k} = p_0, \quad (16)$$

откуда  $p$  находим в квадратурах. Из этого же уравнения следует

$$\frac{d}{dx} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\varphi(p)} \frac{d}{dp}. \quad (17)$$

Подставляя в уравнение (1) формулы (13) и используя разложение (14) и формулу (17), получаем последовательность уравнений

$$\varphi(p) \frac{dy'_n}{dp} - \varphi'(p) y'_n = W_n, \quad y'_n(x_k) = y'|_{p=p_0} = 0^*, \quad (18)$$

$$z_n = \frac{1}{\varepsilon} y_n = \frac{1}{\varepsilon} \int_{x_k}^x y'_n dx = - \int_{p_0}^p \frac{y'_n}{\varphi(p)} dp, \quad (19)$$

где  $W_n$  выражается через  $y_i, z_i, i < n$ .

Имеют место следующие оценки:

$$y'_n = O(1) p p_0^{n(1-\alpha)}, \quad z_n = O(1) p_0^{n(1-\alpha)}. \quad (20)$$

При наших предположениях и оценке для  $p_0$  получаем асимптотическую сходимость (13).

\* Таким образом, во второй зоне, где  $x$  и  $y$  меняются бесконечно мало, оказалось целесообразным в качестве аргумента использовать  $p$ , т. е. первое приближение к  $y'_x$ .

После того, как получено достаточное число членов в разложениях по степеням  $\varepsilon$  функций  $x = x_\varepsilon(y)$  или  $y = y_\varepsilon(x)$  в каждой зоне, так что невязка в соответствующих уравнениях будет порядка  $O(\varepsilon^N)$ , для оценки разности  $R_n$  между точным решением (4) или (1) и полученным приближением мы применяем метод интегральных уравнений. На таком пути мы получаем, что  $R_n$  в первой зоне будет порядка  $O(\varepsilon^N)$  всюду, кроме окрестности точки  $y_k$ , где оценка для  $R_n$  несколько ухудшается. Аналогичное предложение имеет место и во второй зоне.

Случай, когда  $\alpha = 0$ , т. е.  $\varphi(x, y, y') = O(1)y'$ , включает квазилинейный случай, изученный в (1), и дает при начальном значении  $y'|_{x=0} = C/\varepsilon$  скачок по формуле (3) при  $\alpha = 0$ . В этом случае ширина второй зоны будет порядка  $\varepsilon \ln \varepsilon$ .

Случай, когда  $\varphi$  растет как  $O(1)|y'|^{1-\delta}$ , исследуется аналогично; при начальном значении  $y'|_{x=0} = C/\varepsilon^{\frac{1}{1+\delta}}$  имеет место явление скачка, и (3) справедливо при замене  $\alpha$  на  $-\delta$ . Ширина первых двух зон будет порядка  $\varepsilon^k$ , где  $k < 1$ .

Крайний случай будет при  $\alpha = 1$ , т. е. когда  $\varphi(x, y, y') = O(y'^2)$ . В этом случае наблюдается начальный скачок, если  $y'|_{x=0} = e^{C/\varepsilon}$ .

После того как кривая прошла первые две зоны, она вступает в третью зону с ограниченным значением  $y$  и  $y'$ . В этом случае асимптотика строится так же, как, например, в (4).

Если бы вместо задачи Коши мы рассматривали краевую задачу, то картина получилась бы такая же, как и в работе (1). Мы бы получили, как в работе (1), явление скачка у одного из концов. То, что такие конечные скачки возможны при  $\varphi$ , растущем не быстрее, чем  $y'^2$ , находится в согласии с известной теоремой С. Н. Бернштейна (5), что именно при этих условиях краевая задача для (1) разрешима.

Поступило  
31 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, ДАН, 121, № 5 (1958). <sup>2</sup> Л. С. Понтрягин, Изв. АН СССР, сер. матем., 21, № 5 (1957). <sup>3</sup> Е. Ф. Мищенко, Л. С. Понтрягин, Изв. АН СССР, сер. матем., 23, № 5 (1959). <sup>4</sup> А. Б. Васильева, ДАН, 119, № 1 (1958). <sup>5</sup> С. Н. Бернштейн, УМН, в. VIII (1940).



А. А. ДЕЗИН

# ГРАНИЧНЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ИНВАРИАНТНЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 27 II 1960)

В статье <sup>(1)</sup> был описан класс систем, допускающих рассмотрение на произвольном римановом многообразии. Сейчас нас интересует описание корректных граничных задач для этих систем, рассматриваемых как системы первого порядка с постоянными коэффициентами в конечной области  $V$  эвклидова пространства. При этом, однако, инвариантный характер систем существенно используется.

Пусть область  $V$  отнесена к координатам  $x^1, \dots, x^n$ . Будем рассматривать в  $V$  системы функций  $\overset{p}{\omega}$  ( $p = 0, 1, \dots, n$ ), каждая из которых содержит  $C_n^p$  компонент ( $C_n^p$  — биномиальный коэффициент). Назовем  $\overset{p}{\omega}$  ковариантой. Компоненты каждой коварианты (при  $p \geq 1$ ) занумерованы системами индексов  $i_1 < i_2 < \dots, i_p$ ,  $1 \leq i_k \leq n$ , и упорядочены лексикографически, т. е.  $\omega_{i_1 \dots i_p}$  предшествует  $\omega_{j_1 \dots j_p}$ , если для первого из индексов  $j_l$ , для которого  $j_l \neq i_l$ , имеем  $i_l < j_l$ . Считая компоненты функциями класса  $C^1$ , определим дифференциальный оператор  $d$ , сопоставляющий  $\overset{p}{\omega}$  коварианту  $\overset{p}{d\omega} = \overset{p}{\alpha}$ , компоненты которой образуются по правилу

$$(\overset{p}{d\omega})_{i_1 \dots i_{p+1}} = \sum \varepsilon D_{i_l} \omega_{i_1 \dots i_p}; \quad D_{i_l} \equiv \frac{\partial}{\partial x^{i_l}}, \quad (1)$$

где все перестановки  $i_1 i_2 \dots i_p$  (в количестве  $p + 1$ ), по которым ведется суммирование, получаются из  $j_1 \dots j_{p+1}$  вынесением одного из индексов на первое место. Величина  $\varepsilon$  равна  $+1$  или  $-1$  в зависимости от того, четно или нечетно число транспозиций, возвращающих индекс на исходное место. Если сопоставить коварианте дифференциальную форму

$$\overset{p}{\omega} = \sum \omega_{i_1 \dots i_p} dx^{i_1} \wedge \dots \wedge dx^{i_p}, \quad (2)$$

то ясна связь введенного оператора с внешним дифференцированием. Определим в  $V$  скалярное произведение ковариант, положив

$$(\overset{p}{\omega}, \overset{p}{\chi}) = \int_V [\overset{p}{\omega}, \overset{p}{\chi}] dV, \quad (3)$$

где  $[\overset{p}{\omega}, \overset{p}{\chi}]$  — сумма попарных произведений компонент с одинаковыми системами индексов. Если компоненты обращаются в нуль на границе  $V$ , то соотношение

$$(d \overset{p-1}{\omega}, \overset{p}{\omega}) = (\overset{p-1}{\omega}, \overset{p}{\delta \omega}), \quad (4)$$

получаемое переброской дифференцирований с компонент  $\overset{p-1}{\omega}$  на компоненты  $\overset{p}{\omega}$  интегрированием по частям, однозначно определяет оператор  $\delta$ .

Приведем для полноты изложения запись интересующих нас систем в случае четного  $n$  <sup>(1)</sup>:

$$\begin{array}{lcl} d\omega + \overset{0}{\delta}\omega = \overset{1}{\alpha}, & & \overset{1}{\delta}\omega = \overset{0}{\alpha} \\ \overset{2}{d}\omega + \overset{4}{\delta}\omega = \overset{3}{\alpha}, & & \overset{1}{d}\omega + \overset{3}{\delta}\omega = \overset{2}{\alpha}, \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot & (K) & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (K^*) \\ \overset{n-2}{d}\omega + \overset{n}{\delta}\omega = \overset{n-1}{\alpha}; & & \overset{n-3}{d}\omega + \overset{n-1}{\delta}\omega = \overset{n-2}{\alpha}, \\ & & \overset{n-1}{d}\omega = \overset{n}{\alpha}. \end{array}$$

Если обозначить совокупность ковариант четной степени через  $\ddot{\omega}$ , а нечетной через  $\dot{\omega}$  и записать приведенные системы кратко

$$L\ddot{\omega} = \ddot{\alpha}; \quad (K) \quad L^*\dot{\omega} = \dot{\alpha}, \quad (K^*)$$

то, понимая под  $(\dot{\omega}, \dot{\chi})$  сумму скалярных произведений (3) для нечетных  $p$ , получим, согласно (4),

$$(L\ddot{\omega}, \dot{\omega}) = (\ddot{\omega}, L^*\dot{\omega}),$$

т. е. системы  $(K), (K^*)$  — формально сопряженные.

Пусть теперь  $V$  гомеоморфна  $n$ -мерному шару и имеет гладкую границу. Рассмотрим второй экземпляр  $V'$  основной области, относя  $V'$  к координатам  $y^1, \dots, y^n$ . Точки  $V, V'$ , координаты которых при отнесении  $V, V'$  к одной и той же координатной системе совпадают, назовем соответствующими. Координаты  $(y)$  мы вводим в  $V'$  таким образом, что для соответствующих точек

$$y^1 = -x^1, \quad y^i = x^i, \quad i = 2, \dots, n.$$

Рассматривая  $V, V'$  как различные области и отождествляя соответствующие точки границ, получим замкнутое  $n$ -мерное многообразие  $M$ , гомеоморфное  $n$ -мерной сфере. Подмногообразие, состоящее из отождествленных точек границ  $V, V'$  назовем ребром. Пусть окрестность границы в  $V$  покрывается конечным числом областей  $\gamma_\sigma$  таких, что

$$x^i = f_\sigma^i(\xi), \quad \xi = (\xi^1, \dots, \xi^n), \quad i = 1, \dots, n, \quad (5)$$

есть гладкое отображение (взаимно-однозначное, с отграниченным от нуля якобианом) полушара

$$\sum (\xi^i)^2 < 1, \quad \xi^1 \leq 0, \quad (6)$$

на  $\gamma_\sigma$ , причем в координатах  $(\xi)$  уравнение участка границы  $V$  имеет вид  $\xi^1 = 0$ . Если  $\gamma'_\sigma$  — соответствующая окрестность в  $V'$ , то система функций

$$y^1 = -f_\sigma^1(-\xi^1, \xi^2, \dots, \xi^n), \quad y^i = f_\sigma^i(-\xi^1, \xi^2, \dots, \xi^n), \quad i = 2, \dots, n,$$

даёт отображение на  $\gamma'_\sigma$  дополнительной к (6) полусферы. Исходные координаты  $(x), (y)$  в совокупности с координатами  $(\xi_\sigma)$  дают полное покрытие  $M$  координатными окрестностями. С этим покрытием, в частности, может быть связано разложение единицы <sup>(2)</sup>. Эвклидова метрика в  $V, V'$  индуцирует метрику в  $M$ , причем, если потребовать, чтобы метрический тензор в координатах  $(\xi)$  удовлетворял соотношениям  $g_{1i} = 0, i = 2, \dots, n$  (с геометрической точки зрения — чтобы координата  $\xi^1$  была расстоянием по нормали до границы  $V$ ), то метрика будет липшиц-не-

прерывной в окрестности ребра (первые производные претерпевают, вообще говоря, скачок; ср. (3)). Таким образом,  $M$  превращается в риманово многообразие. Проводя рассмотрение на  $M$ , будем считать, что коварианта  $\omega^p$  — совокупность существенных компонент кососимметрического тензора ранга  $p$ , или, что эквивалентно, совокупность коэффициентов дифференциальной формы. Тогда на  $\omega^p$  определены операторы  $d$  и  $\delta$  и скалярное произведение  $(\omega^p, \gamma^p)$ , имеющие смысл в любой окрестности  $M$  (ср. (2)) и совпадающие в координатах  $(x)$  с операциями, введенными соотношениями (1), (4), (3). Определив на  $M$  нормы

$$|\omega^p, H|^2 = (\omega^p, \omega^p), \quad |\omega^p, W|^2 = (d\omega^p, d\omega^p) + (\delta\omega^p, \delta\omega^p)$$

и пополнив по этим нормам множество гладких ковариант, получим Гильбертовы пространства  $H$  и  $W$ . Назовем совокупность  $\dot{\omega} \in H$  (смысл включения очевиден) обобщенным решением системы (K) на  $M$ , если существует  $\dot{\alpha} \in H$  такая, что при любой  $\dot{\omega} \in C^1$

$$(\dot{\omega}, L^* \dot{\omega}) = (\dot{\alpha}, \dot{\omega}).$$

Для дальнейшего удобно исключить из рассмотрения константы, подчинив коварианты степени 1 и  $n$  требованиям

$$\int_M^0 \omega \wedge *1 \equiv \int_M^0 \omega dV = 0, \quad \int_M^n \omega \equiv \int_M^n \omega dV = 0.$$

**Лемма 1.** Для обобщенных решений систем (K),  $(K^*)$  на  $M$  справедливы равенства

$$|\ddot{\omega}, W| = |L\ddot{\omega}, H|, \quad |\dot{\omega}, W| = |L^* \dot{\omega}, H|$$

(перенесение определения нормы на совокупности  $\dot{\omega}$ ,  $\ddot{\omega}$  очевидно).

При доказательстве леммы основную роль играет эквивалентность так называемых «слабых» и «сильных» расширений операторов  $d$  и  $\delta$  (ср. (3)) и наличие в  $H$  ортогональных разложений — вариантов теоремы Кодаира. Из леммы обычным образом следует теорема:

**Теорема 1.** Обобщенное решение систем (K),  $(K^*)$  при любой правой части из  $H$  существует, единственно и принадлежит  $W$ .

Для перехода от рассмотрений на  $M$  к области  $V$ , введем специальные подпространства ковариант. Рассмотрим  $M$  как сумму  $V + V'$ , считая что  $V$  отнесено к координатам  $(x)$ , а  $V' \rightarrow k(y)$ . Системы индексов обозначим одной буквой  $i$ . Назовем компоненту  $\omega_i$  нормальной, если система индексов содержит  $1 (1 \in i)$ , и тангенциальной в противном случае ( $1 \notin i$ ). Потребуем, чтобы для компонент выполнялись в соответствующих точках  $V, V'$  системы равенств:

$$\omega_i(y) = \omega_i(x), \quad 1 \notin i; \quad \omega_i(y) = -\omega_i(x), \quad 1 \in i; \quad (7)$$

либо

$$\omega_i(y) = -\omega_i(x), \quad 1 \notin i; \quad \omega_i(y) = \omega_i(x), \quad 1 \in i. \quad (8)$$

Назовем коварианты, удовлетворяющие условиям (7), четными, а удовлетворяющие условиям (8) — нечетными. Пусть теперь  $\omega^p$  — система гладких функций, заданных в  $V$ . Считая, что  $\omega^p$  определяет четную коварианту на  $M$ , и выясняя условия, обеспечивающие непрерывность по-



лученной коварианты в окрестности ребра, приходим к соотношениям

$$D_{i'} f^i(\xi) \omega_i(x(\xi)) = 0, \quad 1 \in i'; \quad D_{i'} = D_{i'_1} \dots D_{i'_p}; \quad D_{i'} = \frac{\partial}{\partial \xi^{i'}}, \quad (9)$$

которым должны удовлетворять компоненты системы, продолженной согласно (7). Фиксировав выбор функций (5), получим определенную систему граничных условий, которые могут быть представлены в записи, содержащей лишь функции исходных координат ( $x$ ) в  $V$ . Нормы  $H$  и  $W$  определены естественным образом и в  $V$ . Пополняя по норме  $W$  множество гладких ковариант, заданных в  $V$  и удовлетворяющих условиям (9), получим гильбертово пространство  $W_q(V)$ . Граничные условия (в среднем) для элементов этого пространства сохраняют смысл в силу теорем вложения (4). Обобщенным решением системы (K) при граничных условиях (9) назовем совокупность ковариант  $\tilde{\omega}$  из  $W_q(V)$ , удовлетворяющую уравнениям (K) в смысле равенства в  $H$ . Используя решения, построенные на  $M$ , можно установить теорему:

*Теорема 2. Обобщенное решение системы (K) при граничных условиях (9) существует и единственно при любой правой части из  $H$ .*

Соответствующие утверждения для системы  $(K^*)$  и для условий, связанных с нечетными ковариантами, формулируются аналогично. Отметим, что число условий (9) всегда равно половине числа неизвестных функций, входящих в систему (K).

Переход к областям  $V$ , граница которых является лишь кусочно-гладкой, требует довольно существенной модификации приведенных построений (используются отражения).

В бесконечной области при  $n = 3$  явное решение ряда специальных задач для систем (K) было построено А. В. Бицадзе (<sup>5,6</sup>). Классический случай ( $n = 2$ ) изучен, как известно, исчерпывающе.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Дезин, ДАН, **130**, № 6 (1960). <sup>2</sup> Ж. Де Рам, Дифференцируемые многообразия, ИЛ, 1956. <sup>3</sup> К. О. Friedrichs, Comm. Pure and Appl. Math., **8**, 551 (1955). <sup>4</sup> С. Л. Соболев, Некоторые приложения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>5</sup> А. В. Бицадзе, ДАН, **93**, № 3 (1953). <sup>6</sup> А. В. Бицадзе, Сообщ. АН ГрузССР, **16**, № 3 (1955).

Академик АН АрмССР М. М. ДЖРБАШЯН и Р. М. МАРТИРОСЯН

# ПРОБЛЕМА МОМЕНТОВ И БИОРТОГОНАЛИЗАЦИЯ ЯДЕР

В заметке одного из авторов <sup>(1)</sup> рассматривались вопросы квазиизометрических отображений гильбертовых пространств функций  $L^2_\sigma$ , получившие дальнейшее развитие в нашей работе <sup>(2)</sup>, где введены понятия гильбертовых и бесселевых ядер и установлены некоторые их свойства, являющиеся естественными континуальными аналогами результатов Н. К. Бари. В предлагаемой заметке, являющейся продолжением предыдущих исследований, ставится в общей форме континуальная проблема моментов и полученные результаты применяются к задаче биортогонализации определенного класса ядер  $\tilde{K}(\xi, x)$ . Далее выясняется вопрос о том, является ли ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$ , «квадратически близкое» к некоторому ядру Рисса <sup>(2)</sup>, ядром Рисса. Этот результат можно рассматривать как естественный континуальный аналог теоремы Н. К. Бари <sup>(3)</sup> о минимальных системах, квадратически близких к базисам в гильбертовых пространствах.

Пусть  $\sigma_k(x)$  ( $k = 1, 2$ ) — неубывающая функция, определенная и непрерывная справа на интервале  $(a_k, b_k)$ , где  $-\infty \leq a_k \leq b_k \leq \infty$ , имеющая ограниченную вариацию в любом отрезке  $[\alpha, \beta] \subset (a_k, b_k)$ . Обозначим через  $H_k = L^2_{\sigma_k}(a_k, b_k)$  гильбертово пространство всех  $\sigma_k$ -измеримых и суммируемых с квадратом функций на  $(a_k, b_k)$ .

Пусть  $\tilde{K}(\xi, x)$  — функция двух переменных  $\xi \in (a_2, b_2)$  и  $x \in (a_1, b_1)$ , причем при всех  $\xi \in (a_2, b_2)$  выполняется условие  $\tilde{K}(\xi, x) \in H_1$ . Пусть далее для любой точки непрерывности  $\xi_0$  функции  $\sigma_2(\xi)$  существуют такие  $\Delta_{\xi_0} > 0$  и такие положительные константы  $c(\xi_0)$  и  $\alpha(\xi_0)$ , что для всех  $\delta, |\delta| < \Delta_{\xi_0}$ , выполняется неравенство

$$\int_{a_1}^{b_1} |\tilde{K}(\xi_0 + \delta, x) - \tilde{K}(\xi_0, x)|^2 d\sigma_1(x) \leq c(\xi_0) |\sigma_2(\xi_0 + \delta) - \sigma_2(\xi_0)|^{\alpha(\xi_0)}. \quad (1)$$

Всякую функцию  $\tilde{K}(\xi, x)$ , удовлетворяющую перечисленным условиям, назовем ради краткости  $C$ -ядром.

**Теорема 1.** Пусть  $\tilde{K}(\xi, x)$  —  $C$ -ядро, а  $\mu(\xi)$  непрерывна во всех точках непрерывности функции  $\sigma_2(\xi)$ , и при некотором  $\gamma > 0$  выполняется неравенство

$$\left| \int_{a_2}^{b_2} \mu(\xi) g(\xi) d\sigma_2(\xi) \right| \leq \gamma \left( \int_{a_1}^{b_1} \left| \int_{a_2}^{b_2} \tilde{K}(\xi, x) g(\xi) d\sigma_2(\xi) \right|^2 d\sigma_1(x) \right)^{1/2} \quad (2)$$

для всех ступенчатых функций  $g(\xi)$ , обращающихся в нуль вне конечных промежутков, целиком лежащих внутри  $(a_2, b_2)$ . Тогда существует такая функция  $f(x) \in H_1$ ,  $\|f\|_{\sigma_1} \leq \gamma$ , что при всех  $\xi \in (a_2, b_2)$ , не лежащих внутри интервалов постоянства функции  $\sigma_2(\xi)$ ,

$$\mu(\xi) = \int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}(\xi, x) f(x) d\sigma_1(x). \quad (3)$$

Доказательство основано на том, что при выполнении условий теоремы справедливо неравенство

$$\left| \sum_{k=1}^n \lambda_k \mu(\xi_k) \right| \leq \gamma \left\| \sum_{k=1}^n \lambda_k \tilde{K}(\xi_k, x) \right\|_{\sigma_1} \quad (4)$$

при любом  $n$  и любом выборе чисел  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  с той же константой  $\gamma$ , что и в условии теоремы. Здесь  $\xi_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) есть совокупность всех точек разрыва функции  $\sigma_2(\xi)$ , дополненная всеми такими рациональными точками из  $(a_2, b_2)$ , никакая окрестность  $(\xi_k - \delta, \xi_k + \delta)$  которых не имеет нулевой  $\sigma_2$ -меры, если  $\xi_k$  — точка непрерывности функции  $\sigma_2(\xi)$ .

**З а м е ч а н и е.** Если при всех  $x \in (a_1, b_1)$  функции  $\tilde{K}(\xi, x)$   $\sigma_2$ -измерима на  $(a_2, b_2)$ , причем на любом конечном промежутке, целиком лежащем

внутри  $(a_2, b_2)$ , функция  $\int_{a_1}^{b_1} |\tilde{K}(\xi, x)|^2 d\sigma_1(x)$  ограничена, то, как легко видеть, для разрешимости проблемы моментов, т. е. выполнения (3), условие (2) необходимо. При этом в качестве  $\gamma$  можно принять  $\|f\|_{\sigma_1}$ .

Введем теперь следующее определение. Мы будем говорить, что некоторое ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  допускает биортогонализацию в  $H_1$ , если существует такая функция  $\tilde{K}_*(\xi, x)$ , что при любом выборе  $\xi, \eta \in (a_2, b_2)$  выполняется равенство

$$\int_{a_2}^{b_2} e_\xi(x) e_\eta(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}(\xi, x) \overline{\tilde{K}_*(\eta, x)} d\sigma_1(x),$$

если  $e_\xi(x)$  и  $-e_\xi(x)$  являются характеристическими функциями промежутков  $[0, \xi]$  и  $[\xi, 0]$  соответственно.

Если ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  полно в  $H_1$ , т. е. линейная оболочка функций  $\tilde{K}(\xi, x)$ , рассматриваемых при всех  $\xi \in (a_2, b_2)$ , плотна в  $H_1$ , то, очевидно  $\tilde{K}_*(\eta, x)$  определяется единственным образом и в этом случае называется сопряженным с  $\tilde{K}(\xi, x)$  ядром.

Считаем нелишним отметить, что если сопряженное ядро  $\tilde{K}_*(\xi, x)$  также полно в  $H_1$ , то, используя результаты работы (1), можно показать, что условие (1), наложенное на ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  в теореме 1, вообще говоря, необходимо, притом с  $\alpha(\xi) \equiv 1$ .

Обозначим  $\mu(\xi, \eta) = \int_{a_2}^{b_2} e_\xi(x) e_\eta(x) d\sigma_2(x)$ . Тогда из предыдущей теоремы непосредственно следует:

**Теорема 2.** Пусть  $S$ -ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  таково, что при всех  $\eta \in (a_2, b_2)$  удовлетворяется неравенство

$$\left| \int_{a_2}^{b_2} \mu(\xi, \eta) g(\xi) d\sigma_2(\xi) \right| \leq \gamma(\eta) \left( \int_{a_1}^{b_1} \left| \int_{a_2}^{b_2} \tilde{K}(\xi, x) g(\xi) d\sigma_2(\xi) \right|^2 d\sigma_1(x) \right)^{1/2}$$

для всех ступенчатых функций  $g(\xi)$ , обращающихся в нуль вне конечных промежутков, целиком лежащих внутри  $(a_2, b_2)$ . Тогда ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  допускает биортогонализацию в  $H_1$ .

Прежде чем сформулировать следующую теорему, напомним, что  $K(\xi, x)$  называется (2) ядром изометрического оператора, если оно полно в  $H_1$  и при всех  $\xi, \eta \in (a_2, b_2)$

$$\int_{a_1}^{b_1} K(\xi, x) \overline{K(\eta, x)} d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} e_\xi(x) e_\eta(x) d\sigma_2(x). \quad (5)$$



При этом, как показано в <sup>(2)</sup>, существует такой изометрический оператор  $V$ , отображающий все пространство  $H_1$  на все пространство  $H_2$ , что при всех  $f(x) \in H_1$  имеет место равенство

$$\int_{a_2}^{b_2} Vf(x) e_{\bar{z}}(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} f(x) \overline{K(\xi, x)} d\sigma_1(x). \quad (6)$$

**Теорема 3.** Пусть некоторое ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  полно в  $H_1$  и проблема моментов

$$\int_{a_2}^{b_2} g(x) e_{\bar{z}}(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}(\xi, x) f(x) d\sigma_1(x) \quad (7)$$

разрешима в  $H_1$  при всех  $g(x) \in H_2$ . Тогда, каково бы ни было ядро  $K(\xi, x)$  произвольного изометрического оператора, отображающего  $H_1$  на  $H_2$ , существует такой ограниченный линейный оператор  $T$ , определенный на  $H_1$ , что сопряженное с  $\tilde{K}(\xi, x)$  ядро  $\tilde{K}_*(\xi, x)$  определяется формулой  $\tilde{K}_*(\xi, x) = TK(\xi, x)$ . При этом также  $K(\xi, x) = T^*\tilde{K}(\xi, x)$ .

Для формулировки следующей теоремы необходимо напомнить определение так называемых ядер Рисса, впервые введенных в рассмотрение в нашей заметке <sup>(2)</sup>.

Полное в  $H_1$  ядро  $\tilde{K}(\xi, x)$  ( $\xi \in (a_2, b_2)$ ,  $x \in (a_1, b_1)$ ) называется ядром Рисса, если существуют такие два ядра  $\tilde{K}_*(\xi, x)$  ( $\xi \in (a_2, b_2)$ ,  $x \in (a_1, b_1)$ ) и  $\tilde{H}_*(\xi, x)$  ( $\xi \in (a_1, b_1)$ ,  $x \in (a_2, b_2)$ ) полные соответственно в  $H_1$  и  $H_2$  и связанные с  $\tilde{K}(\xi, x)$  соотношениями

$$\begin{aligned} \int_{a_2}^{b_2} e_{\bar{z}}(x) e_{\eta}(x) d\sigma_2(x) &= \int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}(\xi, x) \overline{\tilde{K}_*(\eta, x)} d\sigma_1(x), \\ \int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}(\eta, x) e_{\bar{z}}(x) d\sigma_1(x) &= \int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}_*(\xi, x)} e_{\eta}(x) d\sigma_2(x), \end{aligned} \quad (8)$$

что любой функции  $f(x) \in H_1$  соответствует некоторая функция  $g^*(x) \in H_2$  такая, что при всех  $\xi \in (a_1, b_1)$

$$\int_{a_1}^{b_1} f(x) e_{\bar{z}}(x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}_*(\xi, x)} g^*(x) d\sigma_2(x), \quad (9)$$

причем при всех  $\xi \in (a_2, b_2)$

$$\int_{a_2}^{b_2} g^*(x) e_{\bar{z}}(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} f(x) \overline{\tilde{K}_*(\xi, x)} d\sigma_1(x). \quad (10)$$

Из этих условий, на основании результатов работы <sup>(1)</sup>, можно заключить, что ядро  $\tilde{H}_*(\xi, x)$  допускает биортогонализацию, т. е. при всех  $\xi, \eta \in (a_1, b_1)$  выполняется равенство

$$\int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}(\xi, x)} \tilde{H}_*(\eta, x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} e_{\bar{\xi}}(x) e_{\eta}(x) d\sigma_1(x),$$

и, кроме того, сопряженное ядро  $\tilde{H}(\xi, x)$  полно в  $H_1$  (такие ядра мы называем *В-ядрами* <sup>(2)</sup>). Оно связано с  $\tilde{K}_*(\xi, x)$  соотношением

$$\int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}_*(\eta, x) e_{\bar{z}}(x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}(\xi, x)} e_{\eta}(x) d\sigma_2(x) \quad (\xi \in (a_1, b_1), \eta \in (a_2, b_2)).$$

Далее, любой функции  $f(x) \in H_1$  соответствует некоторая функция  $g(x) \in H_2$  такая, что при всех  $\xi \in (a_1, b_1)$

$$\int_{a_1}^{b_1} f(x) e_{\xi}(x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}(\xi, x)} g(x) d\sigma_2(x), \quad (11)$$

причем при всех  $\xi \in (a_2, b_2)$

$$\int_{a_2}^{b_2} g(x) e_{\xi}(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} \overline{\tilde{K}(\xi, x)} f(x) d\sigma_1(x). \quad (12)$$

Наконец, соответствие между элементами  $f(x) \in H_1$  и  $g(x) \in H_2$  (или  $g^*(x) \in H_2$ ), осуществляемое формулами (11) и (12) (соответственно (9) и (10)), квазиизометрично<sup>(2)</sup>, причем существуют такие положительные константы  $M, m, K, k$ , что выполняются неравенства

$$m \|f\|_{\sigma_1} \leq \|g\|_{\sigma_2} \leq M \|f\|_{\sigma_1}, \quad k \|f\|_{\sigma_1} \leq \|g^*\|_{\sigma_2} \leq K \|f\|_{\sigma_1}.$$

**Теорема 4.** Пусть  $\tilde{K}(\xi, x)$  — ядро Рисса, допускающее представление

$$\tilde{K}(\xi, x) = \int_{a_2}^{b_2} \varphi(t, x) e_{\xi}(t) d\sigma_2(t) \quad (x \in (a_1, b_1), \xi \in (a_2, b_2)),$$

и пусть  $\tilde{K}_1(\xi, x)$  — некоторое полное в  $H_1$  ядро вида

$$\tilde{K}_1(\xi, x) = \int_{a_2}^{b_2} \psi(t, x) e_{\xi}(t) d\sigma_2(t) \quad (x \in (a_1, b_1), \xi \in (a_2, b_2)).$$

Если

$$\int_{a_1}^{b_1} \left( \int_{a_2}^{b_2} |\varphi(x, t) - \psi(x, t)|^2 d\sigma_2(x) \right) d\sigma_1(t) < \infty \quad (13)$$

и при любых  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , лежащих внутри  $(a_2, b_2)$  многообразие функций

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_2} [\varphi(t, x) - \psi(t, x)] g(t) d\sigma_2(t), \quad \|g\|_{\sigma_2} \leq 1,$$

компактно в  $H_1$ , то  $\tilde{K}_1(\xi, x)$  — ядро Рисса.

Институт математики и механики  
Академии наук АрмССР

Поступило  
25 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. М. Джрбашян, ДАН, 129, № 3, 456 (1959). <sup>2</sup> М. М. Джрбашян, Р. М. Мартиросян, ДАН, 132, № 5 (1960). <sup>3</sup> С. Качмаж, Г. Штейнгауз, Теория ортогональных рядов, М., 1958.

В. Ю. КРЫЛОВ

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ОТВЕЧАЮЩЕГО  
УРАВНЕНИЮ  $\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^{2q} u}{\partial x^{2q}}$

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 II 1960)

Еще в двадцатых годах Н. Винер<sup>(1, 2)</sup> рассматривал распределение вероятностей в пространстве непрерывных функций — траекторий броуновских частиц, связанное с уравнением теплопроводности. Это распределение с тех пор изучалось многими авторами (см. библиографию в<sup>(3)</sup>) и обычно называется винеровской мерой. И. М. Гельфандом была поставлена задача: изучить аналогичные винеровской мере распределения, которые связаны с дифференциальными уравнениями более общего вида (<sup>(3)</sup>, стр. 87).

Настоящая работа посвящена изучению некоторых свойств распределения в пространстве  $C[0, T]$  непрерывных на  $[0, T]$  функций  $x(t)$ , отвечающего уравнению

$$\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^{2q} u}{\partial x^{2q}}. \quad (1)$$

Это распределение задается, как обычно, на цилиндрических подмножествах (квазиинтервалах) пространства  $C[0, T]$ . Здесь доказывается, что среднее по распределению от функционала  $\exp \left\{ - \int_0^T V[x(t)] dt \right\}$  существует и является решением уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^{2q} u}{\partial x^{2q}} - V(x) u \quad (2)$$

для некоторого класса функций  $V(x)$ . Тем самым доказано существование распределения или обобщенной меры  $P_{2q}$  уже во всем пространстве  $C[0, T]$  непрерывных функций. Оказывается, что полная вариация на  $C[0, T]$  меры  $P_{2q}$  при  $q > 1$  равна бесконечности. В настоящей работе устанавливается, что мера  $P_{2q}$  сосредоточена на компактном множестве в том смысле, что ее полная вариация вне этого компакта может быть сделана сколь угодно малой. Кроме этого на случай любого  $q > 1$  обобщается известный для винеровской меры «закон арксинуса» (<sup>(3)</sup>, стр. 90).

Мера в пространстве  $C[0, T]$  функций  $x(t)$ , непрерывных на отрезке  $[0, T]$  и удовлетворяющих условию  $x(0) = 0$ , задается следующим образом. Разобьем отрезок  $[0, T]$  на  $n$  равных частей длиной  $\Delta = T/n$  каждая точками  $t_k = kT/n$  ( $k = 0, \dots, n$ ).

Назовем множество  $I_n$  функций  $x(t) \in C[0, T]$ , удовлетворяющих неравенствам  $a_k \leq x(t_k) \leq b_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ), квазиинтервалом. Зададим меру  $P_{2q}\{I_n\}$  квазиинтервала  $I_n$  формулой

$$P_{2q}\{I_n\} = \int_{a_1}^{b_1} \dots \int_{a_n}^{b_n} \prod_{k=0}^{n-1} G(t_{k+1} - t_k, x_{k+1} - x_k) dx_{k+1}, \quad (3)$$



где  $x_0 = 0$ ;  $t_0 = 0$ ;  $G(t, x)$  — функция Грина

$$G(t, x) = t^{-1/2q} g(xt^{-1/2q}), \quad g(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^{2q} + i y \xi} d\xi$$

уравнения (1) \*. Определим для каждого целого  $m \leq n$  функцию

$$u_m(t, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x_0) \exp \left\{ -\Delta \sum_{k=0}^{m-1} V(x_{k+1}) \right\} \prod_{k=0}^{m-1} G(\Delta, x_{k+1} - x_k) dx_k,$$

где  $x_m = x(t_m) = x(t)$ ,  $t_m = m\Delta$ .

**Теорема 1.** Пусть  $V(x)$  — ограниченная гладкая функция. Тогда последовательность  $u_m(t, x)$  равномерно по  $x$  в каждом конечном интервале стремится к пределу  $u(t, x)$ , который является решением задачи Коши для уравнения (2) с начальным условием  $u(0, x) = \phi(x)$ .

Утверждение теоремы 1 непосредственно следует из компактности семейства функций  $u_m^\Delta(x) = u_m(t, x)$ . Компактность семейства функций  $u_m^\Delta(x)$  легко выводится из соотношения

$$u_{m+1}^\Delta(x) = e^{-\Delta V(x)} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\Delta, x - \xi) u_m^\Delta(\xi) d\xi.$$

**Теорема 2.** Мера  $P_{2q}\{C\}$  имеет неограниченную полную вариацию при  $q > 1$ .

**Доказательство.** Мера  $P_{2q}\{C\}$  задается плотностью, следовательно, ее полная вариация на  $C[0, T]$  равна интегралу по  $C[0, T]$  от модуля плотности

$$V_C P_{2q} = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{k=0}^{n-1} |G(\Delta, x_{k+1} - x_k)| dx_{k+1}.$$

Учитывая, что функция  $g(y)$  при  $q > 1$  является знакопеременной и что  $\int_{-\infty}^{+\infty} g(y) dy = 1$ , а следовательно,  $\int_{-\infty}^{+\infty} |g(y)| dy > 1$ , получим

$$V_G P_{2q} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} |g(y)| dy \right)^n = \infty,$$

что и доказывает теорему 2.

Пусть  $t$  меняется на отрезке  $[0, 1]$ . Рассмотрим множество  $A_H^p \subset C[0, 1]$  непрерывных функций  $x(t)$ , равных нулю при  $t = 0$ , для каждой из которых найдутся на отрезке  $[0, 1]$  такие точки  $t_1$  и  $t_2$ , что  $|x(t_1) - x(t_2)| > H\gamma |t_1 - t_2|^{1/p}$ , где  $H$  и  $\gamma$  — некоторые положительные числа. Дополненное к  $A_H^p$  множество, очевидно, компактно при любом  $p > 0$ .

**Теорема 3.** Полная вариация меры  $P_{2q}\{A_H^p\}$  на множестве  $A_H^p$  стремится к нулю при  $H \rightarrow \infty$ , если  $1/p = 1/2q - \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — любое положительное число.

Доказательство этой теоремы будет опираться на следующую лемму, которую мы лишь сформулируем.

\* Формула, аналогичная (3), для случая уравнения Шредингера имеется в работе Р. П. Фейнмана (4), а для уравнений более общего вида дана Л. В. Кобелевым (не опубликовано).

Лемма. Если функция  $x(t) \in A_H^p$ , то найдутся такие целые  $m, i$  (причем  $m \leq 2^i$ ), что

$$|x[m2^{-i}] - x[(m+1)2^{-i}]| > H2^{-i/p}, \quad (4)$$

при надлежащем выборе  $\gamma = \gamma(p)$ .

Перейдем теперь к доказательству теоремы 3. По лемме 1, для любой функции из множества  $A_H^p$  найдутся такие целые  $m$  и  $i$ , что будет выполнено неравенство (4). Поэтому нам достаточно оценить вариацию меры  $P_{2q}$  на функциях, удовлетворяющих (4) для всех  $m \leq 2^i$  и всех  $i$ . Очевидно, что эта вариация равна

$$V_{P_{2q}} = \sum_{i=0}^{\infty} 2^{i+1} \int_{H2^{-i/p}}^{\infty} |G(2^{-i}, \xi)| d\xi = \sum_{i=0}^{\infty} 2^{i+1} \int_{H2^i(1/2q-1/p)}^{\infty} |g(y)| dy, \quad (5)$$

где  $y = \xi 2^{i/2q}$ . Так как  $|g(y)| < \exp\{-Cy\}$  при больших  $y$  и при любом  $q \geq 1$  (см., например, (5), стр. 120), то при  $1/2q - 1/p = \varepsilon > 0$  сумма ряда (5) стремится к нулю при  $H \rightarrow \infty$ , что и утверждалось в теореме 3.

Рассмотрим, наконец, еще одно свойство меры  $P_{2q}$ . Для броуновской частицы известен «закон арксинуса». Согласно ему вероятность  $F(t_1)$  частице, находящейся в момент  $t=0$  в начале координат, за время  $T$  находится на положительной полуоси в течение времени, не меньшего  $t_1$ , равна

$$F(t_1) = \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{t_1}{T}}. \quad (6)$$

Неожиданным обстоятельством является то, что эта формула справедлива при любом  $q \geq 1$ .

Теорема 4. При любом  $q \geq 1$  полная мера  $F(t_1)$  множества тех траекторий  $x(t) \in C[0, T]$ , которые на отрезке  $[0, T]$  положительны в течение времени, не меньшего  $t_1$ , задается формулой (6).

Доказательство. Очевидно равенство

$$\Phi(T) = \int_{C[0, T]} \exp \left\{ - \int_{\substack{x(t) > 0 \\ t \leq T}} dt \right\} dP_{2q}[x(t)] = \int_0^T e^{-t_1} dF(t_1). \quad (7)$$

Таким образом, нам нужно найти значение интеграла, стоящего в левой части равенства (7). Пусть  $\tilde{u}(t, x)$  — решение уравнения (2) с потенциалом  $V(x)$ , равным 1 при  $x > 0$  и 0 при  $x < 0$ , удовлетворяющее условиям  $\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \tilde{u}(t, x) = 0$ ,  $\tilde{u}(0, x) = \delta(x)$ .

Преобразование Лапласа  $\varphi(x)$  функции  $\tilde{u}(t, x)$

$$\varphi(x) = \int_0^{\infty} \tilde{u}(t, x) e^{-Et} dt$$

будет удовлетворять уравнению  $(-1)^{q+1} \varphi^{(2q)}(x) = (V(x) + E) \varphi(x)$  и условиям  $\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \varphi(x) = 0$ ,  $\varphi(+0) = \varphi(-0)$ ,  $\dots$ ,  $\varphi^{(2q-2)}(+0) = \varphi^{(2q-2)}(-0)$ ,  $\varphi^{(2q-1)}(+0) - \varphi^{(2q-1)}(-0) = (-1)^q$ .

В силу утверждения теоремы 1 имеем

$$\int_0^{\infty} \Phi(T) e^{-ET} dT = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx. \quad (8)$$

Введем обозначения  $a_k = \sqrt[2q]{E} \varepsilon_k$  при  $k = 1, \dots, q$  и  $a_k = \sqrt[2q]{E+1} \varepsilon_k$  при  $k = q+1, \dots, 2q$ , где  $\varepsilon_k$  — корни уравнения  $\varepsilon^{2q} = (-1)^{q+1}$ , занумерованные так, что  $\operatorname{Re} \varepsilon_k > 0$  при  $k = 1, 2, \dots, q$ .

Легко убедиться, что в этих обозначениях искомая функция  $\varphi(x) = W^{-1} \sum_{k=q+1}^{2q} W_k \exp(a_k x)$  при  $x > 0$  и  $\varphi(x) = -W^{-1} \sum_{k=1}^q W_k \exp(a_k x)$  при  $x < 0$ , где  $W$  — определитель Вандермонда порядка  $2q$ , составленный из  $a_k$  ( $k = 1, 2, \dots, 2q$ ), а  $W_k$  получается из  $W$  заменой  $k$ -го столбца вектором  $\{0, \dots, 0, (-1)^q\}$ . Интеграл, стоящий в правой части равенства (8), равен

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx &= - \sum_{k=1}^{2q} \frac{W_k}{a_k W} = \\ &= \frac{(-1)^{q+1}}{W} \sum_{k=1}^{2q} \frac{(-1)^k}{a_k} \begin{vmatrix} 1 \dots 1 & 1 \dots 1 \\ a_1 \dots a_{k-1} & a_{k+1} \dots a_{2q} \\ \dots & \dots \\ a_1^{2q-2} \dots a_{k-1}^{2q-2} & a_{k+1}^{2q-2} \dots a_{2q}^{2q-2} \end{vmatrix} = \frac{(-1)^{q+1}}{W \prod_{i=1}^{2q} a_i} \begin{vmatrix} 1 \dots 1 \\ a_1 \dots a_{2q} \\ \dots & \dots \\ a_1^{2q-2} \dots a_{2q}^{2q-2} \end{vmatrix} = \\ &= (-1)^q \left( \prod_{i=1}^{2q} a_i \right)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{E(1+E)}} \end{aligned}$$

по определению величин  $a_k$ . Обращая преобразование Лапласа (8) получим

$$\Phi(T) = \frac{1}{\pi} \int_0^T \frac{e^{-t_1} dt_1}{\sqrt{t_1(T-t_1)}} = \int_0^T e^{-t_1} dF(t_1),$$

что и требовалось доказать.

Пользуюсь случаем принести благодарность моему научному руководителю чл.-корр. АН СССР И. М. Гельфанду и И. И. Пятецкому-Шапиро за ряд ценных советов.

Поступило  
25 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Wiener, J. Math. and Phys., 2, 131 (1923). <sup>2</sup> N. Wiener, Proc. London Math. Soc., ser. 2, 22, № 6, 454 (1924). <sup>3</sup> И. М. Гельфанд, А. М. Яглом, УМН, 11, в. 1 (67), 77 (1956). <sup>4</sup> R. P. Feynman, Rev. Mod. Phys., 20, № 2, 367 (1948). <sup>5</sup> М. А. Евграфов, Асимптотические оценки и целые функции, М., 1957.



А. Ф. ЛАВРИК

# К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ПРОСТЫХ ЧИСЕЛ $k$ -БЛИЗНЕЦОВ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 25 II 1960)

§ 1. Законы распределения пар  $p, p + 2k$  простых чисел  $k$ -близнецов при заданном целом  $k \geq 1$  весьма трудны и к настоящему времени мало изучены. Методом тригонометрических сумм И. М. Виноградова <sup>(1)</sup> для числа пар  $k$ -близнецов, принадлежащих интервалу заданной длины, удается доказать асимптотические соотношения для почти всех целых  $k \geq 1$ . В данном сообщении приводятся новые теоремы о  $k$ -близнецах, полученные путем комбинирования упомянутого результата метода И. М. Виноградова с результатами метода решета А. Selberg'a, именно, теоремы, касающиеся разности между последовательными парами простых чисел  $k$ -близнецов.

**Теорема 1.** Утверждение о том, что неравенство

$$|p_{ki} - p_{k(i-1)}| > \frac{\ln^2 p_{ki}}{f(p_{ki})}$$

выполняется для почти всех соседних пар  $[p_{ki}; p_{ki} + 2k]$ ,  $[p_{k(i-1)}; p_{k(i-1)} + 2k]$  простых чисел  $k$ -близнецов, где  $f(t) \rightarrow \infty$  — любая функция такая, что  $\ln^2 t / f(t)$  монотонно возрастает, верно для почти всех целых  $k \geq 1$ .

Несколько более точный результат, явным образом связанный с длиной интервала, доставляет теорема 2.

**Теорема 2.** Почти для всех соседних пар  $[p_{ki}; p_{ki} + 2k]$ ,  $[p_{k(i-1)}; p_{k(i-1)} + 2k]$  простых чисел  $k$ -близнецов из интервала  $(0, x)$  при каждом  $2 \leq 2k \leq x / \ln x$ , исключая не более чем  $cx / (\ln x)^M$  из них, где  $M > 1$  — любое фиксированное, а  $c$  зависит лишь от  $M$ , справедливо неравенство

$$|p_{ki} - p_{k(i-1)}| > \frac{\ln^2 p_{ki}}{\alpha_k \cdot \omega(p_{ki})}, \quad \alpha_k = \prod_{\substack{p|k \\ p > 5}} \frac{p-2}{p-4},$$

где  $\omega(t) \rightarrow \infty$  — любая функция такая, что  $\ln^2 t / \omega(t)$  монотонно возрастает и  $p$  пробегает простые делители  $k$ .

Следующее утверждение, представляющее собой аналог одной теоремы Р. Erdős'a <sup>(2)</sup>, дает характеристику иррегулярности в распределении пар простых чисел  $p, p + 2k$ .

**Теорема 3.** Пусть  $x > x_0$ ;  $E(x) = \ln^2 x / \omega(x)$ ;  $0 < D(x) \leq E(x)$ , где  $\omega(x) \rightarrow \infty$  при  $x \rightarrow \infty$ . Тогда для почти каждого целого  $2 \leq 2k \leq x / \ln x$  существует

$$N = \left[ \alpha_k \frac{\ln^2 x}{D(x)} \right], \quad \alpha_k = \beta \prod_{\substack{p|k \\ p > 3}} \frac{p-4}{p-2},$$

последовательных пар

$$[p_{ki}; p_{ki} + 2k], \dots, [p_{k(i+N)}; p_{k(i+N)} + 2k]$$

простых чисел  $k$ -близнецов, лежащих в интервале  $(0, x)$ , таких, что

$$p_{k(i+s)} - p_{k(i+s-1)} > D(x) \quad (s = 1, 2, \dots, N),$$

где  $\beta > 0$  — абсолютная константа.

Полученный порядок роста величины  $N$ , по-видимому, близок к окончательному.

§ 2. Вывод сформулированных предложений опирается на следующую теорему А, полученную автором по методу И. М. Виноградова.

Теорема А. Для каждого целого  $2 \leq 2k \leq x / \ln x$ , исключая не более чем  $cx / (\ln x)^M$  из них, где  $M > 1$  — любое фиксированное и с зависит лишь от  $M$ , число  $\pi_k(x)$  пар простых чисел  $k$ -близнецов из интервала  $(0, x)$  выражается в виде

$$\pi_k(x) = 2 \prod_{p>2} \frac{p(p-2)}{(p-1)^2} \frac{x}{\ln^2 x} \prod_{\substack{p/k \\ p>2}} \frac{p-1}{p-2} + O\left(\frac{x}{\ln^3 x}\right).$$

Наметим основные пункты доказательства теорем.

Пусть  $x$  достаточно велико;  $F(x) = \ln^2 x / \omega(x)$ . Выберем любое число  $2k$  под условием  $F(x) < 2k \leq x / \ln x$  и не являющееся исключительным в смысле теоремы А.

Множество  $\mathfrak{M}$  всех пар

$$[p_{k1}, p_{k1} + 2k], \dots, [p_{ks}, p_{ks} + 2k]$$

простых чисел  $k$ -близнецов, лежащих на отрезке  $(0, x)$ , разбиваем на два подмножества  $\mathfrak{M}_1$  и  $\mathfrak{M}_2$ :

$$[p_{ki}, p_{ki} + 2k] \in \mathfrak{M}_1, \text{ если } p_{ki} - p_{k(i-1)} > F(x);$$

дополнение  $\mathfrak{M}_1$  до  $\mathfrak{M}$  обозначаем через  $\mathfrak{M}_2$ . Оценим сверху число чисел из  $\mathfrak{M}_2$ .

Имеем

$$\sum_{\mathfrak{M}_2} 1 = \sum_{0 < 2n \leq F(x)} \sum_{\substack{2n = p_{ki} - p_{k(i-1)} \\ 2 \leq i \leq s}} 1.$$

Далее замечаем, что внутренняя сумма не меньше числа решений системы уравнений

$$p_2 = p_1 - 2k; \quad p_3 = p_1 - 2n; \quad p_4 = p_1 - 2(n + k)$$

в простых числах  $p_j$  ( $j = 1, \dots, 4$ ), принадлежащих интервалу  $(0, x)$ , так что применяя результат решета А. Selberg'a (<sup>3</sup>), будем иметь

$$\sum_{\mathfrak{M}_2} 1 \leq \frac{x}{\ln^4 x} \sum_{2 \leq 2n \leq F(x)} \prod_p \frac{p - \gamma(p)}{p \left(1 - \frac{1}{p}\right)^4}, \quad (1)$$

где  $\gamma(p)$  — число классов вычетов, которым принадлежат числа  $0, 2k, 2n, 2(n + k)$  по простому модулю  $p$ . Полагая теперь  $\Delta = kn(k^2 - n^2)$ , находим, что при  $p/\Delta$   $1 \leq \gamma(p) \leq 3$ , а при  $p \times \Delta$   $\gamma(p) = 4$ . Поэтому для произведения из (1) имеем

$$\prod_p \leq \prod_{\substack{p/k \\ p>2}} \frac{p-1}{p-2} \prod_{\substack{p/k \\ p>3}} \frac{p-2}{p-4} \prod_{\substack{p/n(k^2-n^2) \\ p \times k, p>3}} \frac{p-1}{p-4}. \quad (2)$$

Вводя обозначения:

$$\Pi_a = \prod_{p/a} \left(1 + \frac{15}{p}\right)^4; \quad Q(x) = \sum_{2k < t \leq 2k + F(x)} \Pi_t; \quad V(x) = \sum_{2k - F(x) \leq t \leq 2k} \Pi_t$$

и  $T_k$  вместо первых двух произведений из (2), получаем для суммы справа в соотношении (1) оценку

$$\leq T_k(Q(x)V(x))^{1/4} \left[ \sum_{2 \leq n \leq F(x)} (\Pi_n)^{1/2} \right]^{1/2} \leq T_k(F(x)F(x))^{1/4} (F(x))^{1/2}. \quad (3)$$

Соединяя оценки (1) — (3), находим

$$\sum_{\mathfrak{M}_2} 1 \ll \frac{x}{\ln^2 x \cdot \omega(x)} \prod_{\substack{p/k \\ p > 3}} \frac{p-1}{p-4}.$$

Принимая теперь во внимание соотношение

$$\sum_{\mathfrak{M}_1} 1 + \sum_{\mathfrak{M}_2} 1 = \pi_k(x),$$

в силу теоремы А, получаем теорему 2, а из этой последней, вследствие того, что  $\prod_{p=4} \frac{p-2}{p-4}$  в среднем константа, вытекает теорема 1.

§ 3. Для вывода теоремы 3 достаточно тех же средств. Идея вывода состоит в следующем. Вместо функции  $F(x)$ , введенной в § 2, берем функцию  $D(x)$

$$0 < D(x) \ll \frac{\ln^2 x}{\omega(x)}.$$

В таком случае оказывается, что множество  $\mathfrak{M}_1$  не пусто, а для числа  $T(x; D(x))$  чисел множества  $\mathfrak{M}_2$  справедлива оценка

$$T(x; D(x)) \ll \frac{x D(x)}{\ln^4 x} \prod_{\substack{p/k \\ p > 3}} \frac{p-1}{p-4}.$$

Далее, каждой последовательности простых чисел  $p_{k(s+1)}, \dots, p_{k(s+r)}$ , принадлежащих  $\mathfrak{M}_1$ , отвечает число  $p_{ks} \in \mathfrak{M}_2$ . Обозначая через  $N$  максимальную длину такой последовательности из  $\mathfrak{M}_1$ , будем иметь

$$\pi_k(x) < 2NT(x; D(x)).$$

Отсюда, применяя теорему А, получаем

$$N > \beta \frac{\ln^2 x}{\alpha_k D(x)}, \quad \alpha_k = \prod_{\substack{p/k \\ p > 3}} \frac{p-2}{p-4},$$

где  $\beta > 0$  — абсолютная константа, что и доказывает теорему.

Поступило  
24 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. М. Виноградов, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1952. <sup>2</sup> P. Erdős, Acta math. Szeged, 13, 57 (1949). <sup>3</sup> Н. И. Климов, УМН, 13, в. 3 (81), 146 (1958).



В. Г. ЛЕМЛЕЙН

# ПРОЕКТИВНЫЕ И ПРОЕКТИВНО-МЕТРИЧЕСКИЕ ПЕРЕНЕСЕНИЯ В МНОГООБРАЗИЯХ С АФФИННОЙ СВЯЗНОСТЬЮ И В РИМАНОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 2 III 1960)

1. Пусть на дифференцируемом многообразии  $\{V^n\}$  задан объект  $(a_i)$ , компоненты которого преобразуются при преобразовании  $x^{i'} = x^{i'}(x^i)$  локальных координатных систем многообразия по закону

$$a_{i'} = \frac{\partial x^i}{\partial x^{i'}} a_i - \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \|\partial x^r / \partial x^{r'}\|}{\partial x^{i'}}.$$

Сопоставим с каждым вектором  $(\xi^i)$  из касательного центрo-аффинного пространства  $\{A^n\}$  объект

$$u^i = \frac{\xi^i}{-a_i \xi^i + 1} \quad (1)$$

из локального центрo-проективного пространства  $\{P^n\}$  (1), а каждому ковектору  $(\xi_i)$  из пространства  $\{B^n\}$ , дуального к  $\{A^n\}$ , объект

$$u_i = \xi_i + a_i \quad (2)$$

из пространства  $\{Q^n\}$ , двойственного к  $\{P^n\}$ .

Определенные таким образом соответствия взаимно-однозначны, так как формулы (1) и (2) могут быть переписаны в виде

$$\xi^i = \frac{u^i}{a_i u^i + 1}, \quad (3)$$

$$\xi_i = u_i - a_i \quad (4)$$

и не зависят от выбора системы координат на  $\{V^n\}$ , ибо преобразования компонент вектора  $\xi^{i'} = \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^i} \xi^i$  из  $\{A^n\}$  и ковектора  $\xi_{i'} = \frac{\partial x^i}{\partial x^{i'}} \xi_i$  из  $\{B^n\}$  влекут за собой преобразования

$$u^{i'} = \frac{\frac{\partial x^{i'}}{\partial x^i} u^i}{-\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \|\partial x^r / \partial x^{r'}\|}{\partial x^i} u^i + 1},$$

$$u_{i'} = \frac{\partial x^i}{\partial x^{i'}} u_i - \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \ln \det \|\partial x^r / \partial x^{r'}\|}{\partial x^{i'}}$$

компонент соответствующих объектов из  $\{P^n\}$  и  $\{Q^n\}$ .

Объект  $(u_0^i)$  определяет в каждом  $\{P^n\}$  инвариантную точку, а в каждом  $\{Q^n\}$  — инвариантную гиперплоскость

$$u_0^i u_i + 1 = 0,$$

а объект  $(u_i^0)$  в  $\{P^n\}$  определяет инвариантную гиперплоскость

$$u_i^0 u^i + 1 = 0,$$

а в  $\{Q^n\}$  — инвариантную точку.

Сумме векторов  $(\xi^i + \eta^i)$  и ковекторов  $(\xi_i + \eta_i)$  сопоставляются, соответственно, объекты

$$u^i \oplus v^i = \frac{u^i + v^i + a_j (u^i v^j + u^j v^i) - a_k a_l u^k v^l + 1}{}, \quad (5)$$

$$u_i \oplus v_i = u_i + v_i - a_i, \quad (6)$$

а произведению вектора на число  $(\lambda \cdot u^i)$  и ковектора на число  $(\lambda \cdot u_i)$  объекты

$$\lambda \odot u^i = \frac{\lambda \cdot u^i}{+ a_j (1 - \lambda) u^j + 1}, \quad (7)$$

$$\lambda \odot u_i = \lambda \cdot u_i + a_i (1 - \lambda). \quad (8)$$

2. Пусть на  $\{V^n\}$  задана аффинная связность  $(\Gamma_{jk}^p = \Gamma_{kj}^p)$ ; тогда, подставляя в систему

$$\frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} + \xi^l \Gamma_{lk}^i = 0,$$

определяющую параллельное перенесение вектора  $(\xi^i)$ , значение последнего из (3), получаем

$$\frac{\partial \left( \frac{u^i}{1 + a_p u^p} \right)}{\partial x^k} + \frac{u^j}{(1 + a_p u^p)} \Gamma_{jk}^i = 0.$$

или

$$\left( \delta_q^i - \frac{a_q u^i}{(1 + a_p u^p)} \right) \frac{\partial u^q}{\partial x^k} = \left( \frac{u^i}{1 + a_p u^p} \frac{\partial a_j}{\partial x^k} - \Gamma_{jk}^i \right) u^j. \quad (9)$$

Определитель полученной системы

$$\det \left\| \delta_q^i - \frac{a_q u^i}{(1 + a_p u^p)} \right\| = \frac{1}{1 + a_p u^p} \neq 0.$$

Разрешая (9) относительно производных  $\partial u^q / \partial x^k$ , будем иметь

$$\frac{\partial u^q}{\partial x^k} = -u^j \Gamma_{jk}^q + u^j u^q \left( \frac{\partial a_j}{\partial x^k} - a_i \Gamma_{jk}^i \right). \quad (10)$$

Эта система определяет проективные перенесения локальных центров проективных пространств  $\{P^n\}$  вдоль кривой на многообразии  $\{V^n\}$ .

Действительно, для всякой гладкой кривой

$$x^i = x^i(t) \quad (11)$$

система (10) дает систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{du^q}{dt} = -u^j \Gamma_{jk}^q \frac{dx^k}{dt} + u^j u^q \left( \frac{\partial a_j}{\partial x^k} - a_i \Gamma_{jk}^i \right) \frac{dx^k}{dt},$$

которая при начальных условиях  $t = t_0 |_{u^q = u_0^q}$  имеет единственное решение.

Следует заметить, что проективное перенесение  $\{P^n\}$  из точки  $M_0$  в точку  $M_1$  вдоль кривой (11) может быть осуществлено путем последовательного применения следующих трех преобразований: 1) преобразование (3) в точке  $M_0$ ; 2) преобразование параллельного переноса в заданной

аффинной связности из точки  $M_0$  в точку  $M_1$  вдоль кривой (11); 3) преобразование (1) в точке  $M_1$ .

В частности, если кривую (11) считать замкнутой ( $M_0 \equiv M_1$ ), то из сделанного выше замечания получаем:

Группа голономии проективных перенесений, определенных системой (10), является группой, подобной соответствующей группе голономии рассматриваемого пространства аффинной связности.

Далее, рассматривая систему  $\frac{\partial \xi_i}{\partial x^k} - \xi_i \Gamma_{ik}^l = 0$  и подставляя вместо  $(\xi_i)$  его значение из (4), получаем

$$\frac{\partial u_i}{\partial x^k} = u_i \Gamma_{ik}^l + \left( \frac{\partial a_i}{\partial x^k} - a_i \Gamma_{ik}^l \right).$$

Аналогично предыдущему, эта система определяет перенесение пространств  $\{Q^n\}$  вдоль кривой (11), причем и на этот раз группа голономии этих перенесений подобна группе голономии пространства аффинной связности.

Операции (5) и (7), (6) и (8) перестановочны с операциями перенесения вдоль кривой.

3. Если связность  $\Gamma_{jk}^p$  риманова и  $g_{ij}$  — основной метрический тензор, то в каждом  $\{P^n\}$  возникает инвариантная гиперквадрика

$$[a_i a_j - g_{ij}] u^i u^j + 2a_i u^i + 1 = 0,$$

а инвариантная гиперплоскость

$$a_i u^i + 1 = 0,$$

определенная объектом  $(a_i)$ , становится полярной гиперплоскостью центральной точки ( $u^i = 0$ ).

Система (10) определяет теперь проективно-метрические перенесения. Более того, все проективно-метрические перенесения  $\{P^n\}$ , оставляющие инвариантной точку ( $u^i = 0$ ), всегда могут быть определены этой системой, ибо на компоненты тензора  $(g_{ij})$  и объекта  $(a_i)$  не накладывается никаких ограничений.

Заметим еще, что если взять

$$a_i = -\frac{1}{(n+1)} \Gamma_{ai}^a,$$

то система (10) примет вид

$$\frac{\partial u^q}{\partial x^k} = -u^j \Gamma_{jk}^q - \frac{1}{(n+1)} u^j u^q \left( \frac{\partial \Gamma_{aj}^a}{\partial x^k} - \Gamma_{ai}^a \Gamma_{jk}^i \right), \quad (12)$$

и перенесение локальных центрально-проективных пространств  $\{P^n\}$  будет инвариантно определено исходным пространством аффинной связности. Кроме того, объект  $(\Gamma_{ai}^a)$  определит в каждом  $\{P^n\}$  инвариантную гиперплоскость

$$-\frac{1}{(n+1)} \Gamma_{aj}^a u^j + 1 = 0$$

и, таким образом, получит конкретный геометрический смысл.

4. Предположим теперь, что тензор Риччи  $(R_{ij})$  рассматриваемого пространства аффинной связности имеет невырожденную симметрическую часть

$$\sigma_{ij} = \frac{R_{ij} + R_{ji}}{2}; \quad (13)$$



тогда в каждом  $\{P^n\}$  определяется инвариантная гиперквадрика

$$\left[ \frac{1}{(n+1)^2} \Gamma_{ai}^a \Gamma_{bj}^b - \frac{\sigma_{ij}}{n-1} \right] u^i u^j - \frac{2}{(n+1)} \Gamma_{ai}^a u^i + 1 = 0,$$

но, на этот раз, проективно-метрические перенесения будут даваться не системой (12), а системой

$$\frac{\partial u^q}{\partial x^k} = -u^j \tilde{\Gamma}_{jk}^q - \frac{1}{(n+1)} u^j u^q \left( \frac{\partial \Gamma_{aj}^a}{\partial x^k} - \Gamma_{ai}^a \tilde{\Gamma}_{jk}^i \right), \quad (14)$$

где  $\tilde{\Gamma}_{jk}^q$  — риманова связность, построенная для тензора (13).

Нетрудно показать, что формулы (12) и (14) совпадают тогда и только тогда, когда исходное пространство является пространством постоянной кривизны.

5. В последнем случае всегда можно перейти к такой системе координат, в которой

$$\Gamma_{jk}^q = \tilde{\Gamma}_{jk}^q = - \frac{\delta_j^q (c_{ik} x^i + c_k) + \delta_k^q (c_{ij} x^i + c_j)}{c_{il} x^i x^l + 2c_i x^i + 1}$$

( $c_{il}, c_i, c = \text{const}$ ) и  $\det \|c_i c_j - c_{ij}\| \neq 0$ .

Эта система координат определена с точностью до произвольных дробно-линейных преобразований <sup>(2)</sup>, а уравнения (12) в этих координатах принимают вид

$$\frac{\partial u^q}{\partial x^k} = \frac{u^j [\delta_j^q (c_{ik} x^i + c_k) + \delta_k^q (c_{ij} x^i + c_j) + c_{jk} u^q]}{c_{il} x^i x^l + 2c_i x^i + 1}. \quad (15)$$

Аналогично, для объекта ( $u_i$ ) получаем

$$\frac{\partial u_j}{\partial x^k} = \frac{-u_j (c_{kl} x^l + c_k) - u_k (c_{jl} x^l + c_j) + c_{jk}}{c_{il} x^i x^l + 2c_i x^i + 1}. \quad (16)$$

В заключение отметим, что если не предполагать  $\det \|c_i c_j - c_{ij}\| \neq 0$ , то формулы (15) и (16) определяют перенесение объектов ( $u^i$ ) и ( $u_i$ ) для симметрических проективно-евклидовых пространств <sup>(3)</sup>.

Московский городской педагогический институт  
им. В. П. Потемкина

Поступило  
1 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Лемлейн, ДАН, 129, № 2 (1959). <sup>2</sup> В. Г. Лемлейн, ДАН, 131, № 1 (1960). <sup>3</sup> П. А. Широков, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. 8 (1950).

Л. А. МАРКУШЕВИЧ

СТРУКТУРА КОЛЕЦ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ  
НА ОКРУЖНОСТИ С ДВУМЯ ОБРАЗУЮЩИМИ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 29 II 1960)

Рассмотрим на окружности  $|\zeta| = 1$  кольцо  $[\varphi, f]$  непрерывных функций с двумя образующими  $\varphi(\zeta)$  и  $f(\zeta)$ , замкнутое относительно равномерной сходимости. Предположим, что  $\varphi$  и  $f$  разделяют точки окружности, т. е. для всякой пары точек  $\zeta_1 \neq \zeta_2$ ,  $|\zeta_i| = 1$  ( $i = 1, 2$ ), выполнено: либо  $\varphi(\zeta_1) \neq \varphi(\zeta_2)$ , либо  $f(\zeta_1) \neq f(\zeta_2)$ . Выясним, каким условиям должны удовлетворять образующие кольца  $\varphi$  и  $f$ , чтобы кольцо  $[\varphi, f]$  не совпадало с кольцом всех непрерывных функций  $C$ . Уэрмер в работах <sup>(1, 2)</sup> установил, какой должна быть образующая  $f$ , чтобы  $[\varphi, f] \neq C$ , когда  $\varphi(\zeta)$  имеет специальный вид:  $\varphi(\zeta) = \zeta$ , либо  $\varphi(\zeta) = \zeta^2$ . Аналогичный результат был получен нами в заметке <sup>(3)</sup>, когда  $\varphi(\zeta) = \zeta^n$ ,  $n$  — любое натуральное число. В этой заметке нами изучалась система уравнений, которая используется и в настоящей работе. Аналогичной системой пользуется Уэрмер в <sup>(4, 5)</sup>.

В работах <sup>(4, 5)</sup> Уэрмер, отказываясь от специального вида одной из образующих, налагает весьма жесткие условия уже на обе образующие. Именно, он требует, чтобы:

А. Обе функции  $\varphi(\zeta)$  и  $f(\zeta)$  явились аналитическими на окружности  $|\zeta| = 1$  и  $\varphi'(\zeta) \neq 0$ ,  $|\zeta| = 1$ .

При таком допущении Уэрмер без потери общности мог считать выполненным условие:

В. На окружности имеется лишь конечное множество  $M$  точек таких, что для всякой  $\zeta_1 \in M$  найдется другая точка  $\zeta_2 \in M$ , для которой  $\varphi(\zeta_1) = \varphi(\zeta_2)$ .

В настоящей работе мы отказываемся от ограничения А Уэрмера, заменяя его условием:

А'. Функция  $\varphi(\zeta)$  имеет производную, удовлетворяющую условию Гельдера, а  $f(\zeta)$  удовлетворяет условию Гельдера.

Чтобы не делать изложение громоздким, мы всюду предполагаем выполненным также условие В, однако его можно заменить более общим. Например, мы можем позволить, чтобы точка  $\varphi(\zeta)$  пробегала конечное число раз дуги кривой  $\gamma$ :  $\lambda = \varphi(\zeta)$ , когда точка  $\zeta$  описывает один раз окружность  $|\zeta| = 1$ , хотя носитель кривой имеет по-прежнему конечное число точек самопересечения. Точно так же рассуждения проходят для некоторого вида кривых, носители которых имеют бесконечное число точек самопересечения и при более общих предположениях относительно гладкости.

**Теорема 1.** Если  $\varphi(\zeta)$  и  $f(\zeta)$  удовлетворяет условиям А' и В, то  $[\varphi, f] \neq C$  тогда и только тогда, если кривая в пространстве двух комплексных переменных  $\Gamma$ :  $z_1 = \varphi(\zeta)$ ,  $z_2 = f(\zeta)$ ,  $|\zeta| = 1$ , ограничивает кусок аналитической поверхности.

Теорема 2. Пусть  $\varphi(\zeta)$  и  $f(\zeta)$  удовлетворяют условиям  $A'$  и  $B$ . Тогда  $[\varphi, f] \neq C$  в том и только том случае, когда

$$\int_{|\zeta|=1} \varphi^m(\zeta) f^n(\zeta) \varphi'(\zeta) d\zeta = 0, \quad n, m \geq 0.$$

Теоремы 1 и 2 являются обобщением теорем Уэрмера, в которых он предполагает, что  $\varphi$  и  $f$  удовлетворяют условию  $A^*$ .

В доказательстве важную роль играет найденное нами интегральное представление для функций, связанных с решением упомянутой системы уравнений (теорема 4). Это представление дает возможность установить теорему 3, позволяющую по виду кривой  $\gamma$  в ряде случаев утверждать, что  $[\varphi, f] = C$  при любой  $f$ .

Теорема 3. Пусть  $\varphi(\zeta)$  удовлетворяет условию  $B$  и имеет непрерывную производную и пусть компонента  $D_0$  дополнения к  $\gamma$ , содержащая  $\infty$ , такова, что дополнение к  $\bar{D}_0$  несвязно. Тогда  $[\varphi, f] = C$  при любой  $f(\zeta)$ , удовлетворяющей условию Гельдера.

Наметим ход доказательств. Пусть  $[\varphi, f] \neq C$ . Тогда существует нетривиальный функционал над  $C$ , обращающийся в нуль на  $[\varphi, f]$ , т. е. найдется мера  $d\mu(\zeta) \neq 0$ , для которой

$$\int_{|\zeta|=1} f^n(\zeta) \varphi^m(\zeta) d\mu(\zeta) = 0, \quad n, m \geq 0.$$

Функция  $\lambda = \varphi(\zeta)$  отображает окружность на кривую  $\gamma$ . Тогда  $f(\zeta) = f(\varphi^{-1}(\lambda)) = \tilde{f}(\lambda)$  — функция  $\lambda$ , однозначная и непрерывная и удовлетворяющая условию Гельдера всюду, кроме точек  $\tilde{M}$  самопересечения  $\gamma$ , где  $\tilde{f}(\lambda)$  многозначна. Но если  $\alpha$  — простая дуга  $\gamma$  с концами, принадлежащими множеству  $\tilde{M}$ , то  $\tilde{f}(\lambda)$  непрерывна и удовлетворяет условию Гельдера на замкнутой дуге  $\alpha$ . Обозначим меру  $\prod_{\zeta_j \in M} (\varphi(\zeta) - \varphi(\zeta_j)) d\mu(\zeta)$

через  $d\mu_1(\zeta)$ ; очевидно,  $\int_{|\zeta|=1} f^n(\zeta) \varphi^m(\zeta) d\mu_1(\zeta) = 0, n, m \geq 0$ , а из свойства делимости окружности функциями  $f$  и  $\varphi$  нетрудно вывести, что  $d\mu_1(\zeta) \neq 0$ . Положим  $d\tilde{\mu}(\lambda) = d\mu_1(\varphi^{-1}(\lambda))$ . Тогда

$$\int_{\gamma} \tilde{f}^n(\lambda) \lambda^m d\tilde{\mu}(\lambda) = 0, \quad m, n \geq 0 \quad (1)$$

(в дальнейшем знак  $\sim$  мы будем опускать). Рассмотрим функцию

$$\Phi^{(n)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{f^n(\lambda) d\mu(\lambda)}{\lambda - z}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Она аналитична в компонентах дополнения к кривой  $\gamma$  и в компоненте дополнения  $[D_0$ , содержащей  $\infty$ ;  $\Phi^{(n)}(z) \equiv 0$  в силу (1). Пусть  $G_1$  — одна из компонент дополнения к  $\bar{D}_0$ . Все компоненты дополнения к  $\gamma$  внутри  $G_1$ , в которых  $\Phi^{(n)}(z) \equiv 0$ , а также  $D_0$  будем называть областями нулевого ранга, совокупность их замыканий обозначим через  $\Omega_0$ . Если компонента  $D_1 \subset G_1$  дополнения к  $\gamma$  имеет общую граничную дугу  $\alpha$  с  $\Omega_0$ , то  $\Phi_1^{(n)}(\lambda) = \pm \mu'(\lambda) f^n(\lambda)$ , где  $\Phi_1^{(n)}(\lambda)$  — граничные значения

\* *Примечание при корректуре.* Заметим, что в доказательствах Уэрмера неоднократно и существенно используется аналитичность образующих. М. В. Федорюк (6) приводит, ссылаясь на Д. А. Аносова, лемму о том, что всякая замкнутая дважды непрерывно дифференцируемая кривая в  $C^n$  проектируется параллельно всюду плотному множеству  $(n-1)$ -мерных гиперплоскостей на комплексные прямые с конечным числом особых точек. Ошибочно полагая, что аналитичность используется Уэрмером только в условии  $B$ , Федорюк формулирует теоремы Уэрмера для дважды непрерывно дифференцируемых образующих.



на  $\alpha$  функции  $\Phi^n(z)$  в  $D_1$ . Обозначая  $\pm \mu'(\lambda)$  через  $x_1(\lambda)$ , а  $f^n(\lambda)$  через  $y_1^n(\lambda)$ , будем иметь

$$\Phi_1^{(n)}(z) = x_1(z) y_1^n(z), \quad z \in D_1,$$

где  $x_1(z)$ ,  $y_1(z)$  — функции, граничные значения которых на  $\alpha$  почти всюду равны  $x_1(\lambda)$  и  $y_1(\lambda)$ .

Можно аналогично показать, что во всякой компоненте  $D \subset G_1$  дополнения к  $\gamma$   $\Phi^{(n)}(z) = x_1(z) y_1^n(z) + \dots + x_k(z) y_k^n(z)$ , причем равенства  $y_j(z) = y_i(z)$  имеют место только для дискретного множества точек внутри  $D$ . Мы скажем в таком случае, что область  $D$  имеет ранг  $k$ . Совокупность замыканий областей ранга  $k$  обозначим  $\Omega_k$ . Мы доказываем, что функция  $R_k^{(n)}(z) = y_1^n(z) + \dots + y_k^n(z)$  аналитическая и ограниченная постоянной  $kM^n$  внутри  $\Omega_k$ , где  $M = \max_{|\zeta|=1} |f(\zeta)|$ . Пользуясь этим, найдем интегральное представление для  $R_k^{(n)}(z)$

$$R_k^{(n)}(z) = y_1^n(z) + \dots + y_k^n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma^{1,0} + \gamma^{2,1} + \dots + \gamma^{k_0, k_0-1}} \frac{f^n(\lambda) d\lambda}{\lambda - z}, \quad z \in \Omega_k - (\gamma^{k, k-1} - \gamma^{k+1, k}). \quad (2)$$

Здесь  $\gamma^{k, k-1}$  — общая граница  $\Omega_k$  с  $\Omega_{k-1}$ , ориентированная в положительном направлении для областей из  $\Omega_k$ ;  $k_0 = \max k$ .

Используя теперь ограниченность интеграла (2) и условие  $A'$ , устанавливаем, что носитель  $\gamma$  совпадает с носителем  $\gamma^{1,0} + \gamma^{2,1} + \dots + \gamma^{k_0, k_0-1}$ . (Отсюда вытекает, что не существует смежных областей одинакового ранга.) Ориентирована кривая  $\gamma$  либо одинаково с  $\gamma^{1,0} + \gamma^{2,1} + \dots + \gamma^{k_0, k_0-1}$ , либо противоположно, т. е.  $\gamma = \pm (\gamma^{1,0} + \gamma^{2,1} + \dots + \gamma^{k_0, k_0-1})$ . Отсюда следует справедливость теоремы 3: если  $[\varphi, f] = C$ , то дополнение к  $\bar{D}_0$  связно.

Легко теперь получить теорему 2.

Действительно, если  $\int_{|\zeta|=1} f^n(\zeta) \varphi^m(\zeta) \varphi'(\zeta) d\zeta = 0$ ,  $n, m \geq 0$ , то это означает (ибо  $\varphi'(\zeta) \not\equiv 0$ ), что  $[\varphi, f] \neq C$ . Обратно, пусть  $[\varphi, f] \neq C$ . Тогда

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|\zeta|=1} \frac{f^n(\zeta) \varphi'(\zeta) d\zeta}{\varphi(\zeta) - z} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{f^n(\lambda) d\lambda}{\lambda - z} \equiv 0, \quad z \in D_0,$$

откуда

$$\int_{|\zeta|=1} f^n(\zeta) \varphi^m(\zeta) \varphi'(\zeta) d\zeta = 0, \quad n, m \geq 0.$$

**Теорема 4.** Если  $[\varphi, f] \neq C$  и выполнены условия  $A'$  и  $B$ , то

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\pm \gamma} \frac{f^n(\lambda) d\lambda}{\lambda - z} = R_k^{(n)}(z) = y_1^n + \dots + y_k^n, \quad z \in \Omega_k - \gamma,$$

причем  $|y_1(z)| \leq M$ ,  $R_k^{(n)}(\lambda) - R_{k-1}^{(n)}(\lambda) = f^n(\lambda)$ ,  $\lambda \in \Omega_k \cap \Omega_{k-1}$ . Далее, если  $D_k$  — компонента  $\Omega_k - \gamma$ , то  $y_i(z)$ ,  $z \in D_k$ ,  $i = 1, \dots, k$ , — корни уравнения  $y^k + C_1(z) y^{k-1} + \dots + C_k(z) = 0$ , коэффициенты которого  $C_i(z)$  аналитичны в  $D_k$  и непрерывны в  $\bar{D}_k$ .

Теперь мы можем доказать теорему 1. Покажем, что если  $[\varphi, f] \neq C$ , то  $\Gamma: z_1 = \varphi(\zeta)$ ,  $z_2 = f(\zeta)$ ,  $|\zeta| = 1$ , ограничивает кусок аналитической поверхности  $R$  в пространстве двух комплексных переменных. Обратный факт известен <sup>(2)</sup>. За точки  $R + \Gamma$  примем точки  $(z_0, y_i(z_0))$ , где  $z_0 \in \Omega_k$ ,  $k \geq 1$ ,  $y_i(z_0)$  — корни уравнения соответствующего  $\Omega_k$ . Если  $z_0 \notin \gamma$ , причем результат уравнения  $y^k + C_1 y^{k-1} + \dots + C_k = 0$  не равен нулю в  $z_0$ , то в окрестности  $U$  точки  $z_0$  можно выделить  $k$  различных аналитичес-

ких ветвей решения уравнения. Обозначим  $y_j(z)$  ветвь, принимающую в  $z_0$  значение  $y_j(z_0)$ . Тогда совокупность точек  $(z, y_j(z)), z \in U$ , образует окрестность точки  $(z_0, y_j(z_0)) \in R$ , аналитически гомеоморфную кругу. Если в  $z_0$  результат уравнения обращается в нуль, то, так как нули результата дискретны внутри  $\Omega_k$ , точка  $(z_0, y_j(z_0))$  окажется точкой разветвления порядка  $p-1$  (если  $y_j(z_0)$  — корень кратности  $p$ ). Пусть теперь  $\lambda_0 \in \gamma$ , но  $\lambda_0 \notin \tilde{M}$ , причем  $\lambda_0$  лежит на границе двух областей  $D_k$  и  $D_{k+1}$  рангов соответственно  $k, k+1$ ;  $k \geq 0$ . Пусть  $y_1(\lambda_0), \dots, y_r(\lambda_0)$  — корни уравнения, соответствующего  $D_k$ , не равные  $f(\lambda_0)$ ; они совпадают с корнями уравнения, соответствующего  $D_{k+1}$ , не равными  $f(\lambda_0)$ . Обозначим через  $3\delta \min_{1 \leq j \leq r} |f(\lambda_0) - y_j(\lambda_0)|$ . Тогда в силу непрерывности коэффициентов уравнения в  $\bar{D}_k$  (и в  $\bar{D}_{k+1}$ ) существует окрестность  $V$  точки  $\lambda_0$ , в которой корни уравнения меньше чем на  $\delta$  отличаются от  $y_j(\lambda_0)$ ,  $1 \leq j \leq r$ . В каждой точке  $z_1 \in V \cap D_k$ , в которой результат уравнения не равен нулю, имеется ровно  $r$  корней (назовем их корнями первой группы), для которых  $|y_j(z_1) - f(\lambda_0)| > 2\delta$ ,  $1 \leq j \leq r$ , и  $k-r$  корней, для которых  $|y_j(z_1) - f(\lambda_0)| < \delta$ ,  $r < j \leq k$ . Выделяя в окрестности  $z_1$  аналитические ветви и осуществляя аналитическое продолжение внутри  $V \cap D_k$  до точки  $z_2 \in V \cap D_k$ , мы снова от корней первой группы приходим к корням первой группы. Отсюда следует, что симметрические функции, составленные из корней первой группы  $C_1 = -(y_1 + \dots + y_r), \dots, C_r = (-1)^r y_1 \dots y_r$  — однозначные аналитические ограниченные функции в  $V \cap D_k$  (и в  $V \cap D_{k+1}$ ) и совпадающие на  $V \cap \gamma$ . Следовательно, они аналитичны в  $V$  и результат уравнения  $y^r + \hat{C}_1(z)y^{r-1} + \dots + \hat{C}_r(z) = 0$  имеет внутри  $V$  дискретное число нулей. Итак, если  $y_j(\lambda_0) = f(\lambda_0)$ , то  $(\lambda_0, y_j(\lambda_0)) \in \Gamma$ ; если  $y_j(\lambda_0) \neq f(\lambda_0)$ , то  $(\lambda_0, y_j(\lambda_0))$  — алгебраическая точка разветвления  $R$  (в частности, правильная точка). Аналогично исследуется случай, когда  $\lambda_0 \in \tilde{M}$ . Для всякого  $\lambda \in \gamma$ , являющегося граничной точкой нескольких областей, один из корней уравнений, соответствующих этим областям, равен  $f(\lambda)$ ; таким образом, границей  $R$  является вся кривая  $\Gamma$ . Так как  $\Gamma$  — простая кривая, то  $R$  связно. Теорема установлена.

Поступило  
26 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. W e r m e r, Proc. Am. Math. Soc., 4, № 6 (1953). <sup>2</sup> J. W e r m e r, Am. J. Math., 76, № 4 (1954). <sup>3</sup> Л. А. М а р к у ш е в и ч, УМН, 12, в. 4 (76) (1957). <sup>4</sup> J. W e r m e r, Ann. Math., 67, № 1 (1958). <sup>5</sup> J. W e r m e r, Ann. Math., 68, № 3 (1958). <sup>6</sup> М. В. Ф е д о р о в, Науч. докл. высш. школы, физ.-матем. науки, № 2 (1959).

В. ПОНОМАРЕВ

## НОРМАЛЬНЫЕ ПРОСТРАНСТВА КАК ОБРАЗЫ НУЛЬМЕРНЫХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 29 III 1960)

В этой работе доказывается следующая

**Основная теорема.** *Всякое нормальное пространство  $X$  веса  $\tau$  является образом нульмерного (в смысле малой индуктивной размерности  $\text{ind}$ ) множества  $D \subseteq D^\tau$  при некотором непрерывном замкнутом, бикомпактном, неприводимом отображении\*.*

**Дополнение.** *Так как  $D \subseteq D^\tau$ , то вес пространства  $D$  не превосходит  $\tau$ ; так как  $X$  нормально, то нормально и  $D$ .*

Если  $X$  локально бикомпактно, соответственно паракомпактно, счетно- или сильно паракомпактно, то, в силу известных результатов (см., например, <sup>(1)</sup>), тем же свойством автоматически будет обладать и  $D$ . Отсюда, в частности, следует, что в случае сильно паракомпактного  $X$  множество  $D$  будет нульмерно и в смысле  $\dim D = 0$ .

1. Переходим к доказательству основной теоремы. Каноническим замкнутым множеством, как известно, называется всякое множество  $A$ , являющееся замыканием некоторого открытого множества (за которое всегда можно принять открытое ядро  $JA$  множества  $A$ ).

Каноническим покрытием пространства называется всякое конечное покрытие, элементами которого являются канонические замкнутые множества с дизъюнктивными открытыми ядрами.

Если каноническое покрытие  $\alpha'$  следует за каноническим покрытием  $\alpha$ , т. е. вписано в него, то: а) каждый элемент покрытия  $\alpha'$  содержится в единственном элементе покрытия  $\alpha$  и б) каждый элемент покрытия  $\alpha$  есть сумма содержащихся в нем элементов покрытия  $\alpha'$ . Другими словами: покрытие  $\alpha'$  есть подразделение покрытия  $\alpha$ . Всякое множество канонических покрытий данного пространства мы будем считать частично упорядоченным в смысле только что упомянутого отношения порядка. Множество  $\Sigma = \{\alpha\}$  канонических покрытий пространства  $X$  будем называть *измельчающимся*, если выполнено следующее условие: какова бы ни была точка  $x \in X$  и ее окрестность  $Ox$ , найдется такое покрытие  $\alpha$ , что звезда точки  $x$  в покрытии  $\alpha$  (т. е. сумма содержащих точку  $x$  элементов покрытия  $\alpha$ ) содержится в  $Ox$ . Направленное измельчающееся множество канонических покрытий пространства  $X$  называется просто *цепью подразделений* пространства  $X$ .

\* Через  $D^\tau$  обозначается «обобщенный канторов дисконтинуум веса  $\tau$ », т. е. бикомпакт, являющийся топологическим произведением  $\tau$  пространств  $D_\alpha$ , каждое из которых состоит из конечного числа изолированных точек; при этом обычно считают (что не нарушает общности), что  $D_\alpha$  состоит из двух изолированных точек; нам удобнее отказаться от этого ограничения.

Отображение  $f: D \rightarrow X$  называется бикомпактным, если прообраз  $f^{-1}x$  каждой точки  $x \in X$  есть бикомпакт. Отображение  $f$  пространства  $D$  на пространство  $X$  называется *неприводимым*, если при отображении  $f$  никакое отличное от  $D$  замкнутое множество  $F \subsetneq D$  не отображается на всё  $X$ .

Легко докажем предложение:

Лемма 1. Во всяком нормальном пространстве  $X$  веса  $\tau$  имеется цепь подразделений мощности  $\tau$ .

Прежде всего: во всякое открытое покрытие  $\omega$  можно вписать каноническое (это доказано, например, в <sup>(2)</sup>, гл. 6, § 4). Пусть  $\mathfrak{B}$  — база мощности  $\tau$  пространства  $X$ . Рассматриваем систему  $\Omega$  всевозможных «бинарных» покрытий вида  $\omega = \{U, X \setminus [V]\}$ , где  $U$  и  $V$ ,  $[V] \subseteq U$ , являются элементами базы  $\mathfrak{B}$ . Мощность системы  $\Omega$  равна  $\tau$ . В каждое  $\omega \in \Omega$  вписываем каноническое  $\alpha_\omega$ . Легко видеть, что полученное множество  $\Sigma_\Omega = \{\alpha_\omega\}$  канонических покрытий является измельчающимся. Чтобы получить из него направленное измельчающееся множество канонических покрытий (т. е. нужную нам цепь подразделений) мощности  $\tau$ , достаточно пополнить систему  $\Sigma_\Omega$  всевозможными конечными произведениями входящих в нее покрытий, понимая под произведением  $\alpha_1 \dots \alpha_n$  канонических покрытий  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  каноническое покрытие  $\alpha$ , элементами которого являются замыкания всевозможных непустых множеств вида  $G_1 \cap \dots \cap G_n$ , где  $G_i$  — открытое ядро какого-нибудь элемента покрытия  $\alpha_i$ . Лемма 1 доказана.

2. Наряду с пространством  $X$  веса  $\tau$  будем рассматривать его бикомпактное расширение  $\bar{X}$  того же веса  $\tau$ . Пусть в  $\bar{X}$  дана цепь подразделений  $\bar{\Sigma} = \{\bar{\alpha}\}$ ,  $\bar{\alpha} = \{\bar{A}_1^\alpha, \dots, \bar{A}_{s^\alpha}^\alpha\}$  мощности  $\tau$ . Тогда  $\Sigma = \{\alpha\}$ , где  $\alpha = \{A_1^\alpha, \dots, A_{s^\alpha}^\alpha\}$ ,  $A_i^\alpha = X \cap \bar{A}_i^\alpha$ , является цепью подразделений пространства  $X$ , причем  $\bar{A}_i^\alpha = [A_i^\alpha]$  и порядок  $\alpha' > \alpha$  и  $\alpha' > \alpha$  — один и тот же.

Для каждого  $\alpha = \{A_1^\alpha, \dots, A_{s^\alpha}^\alpha\}$  рассмотрим конечное множество

$$D_\alpha = \{1^\alpha, 2^\alpha, \dots, s^\alpha\}$$

натуральных чисел, снабженных индексом  $\alpha$  и при  $\alpha' > \alpha$  в  $\Sigma$  определяем проекцию  $\bar{\omega}_\alpha^\alpha: D_{\alpha'} \rightarrow D_\alpha$ , полагая  $\bar{\omega}_\alpha^\alpha j^{\alpha'} = i^\alpha$ , где  $i^\alpha = i$  есть номер единственного элемента  $A_i^\alpha \in \alpha$ , содержащего данный элемент  $A_j^{\alpha'} \in \alpha'$ .

Таким образом получаем обратный спектр  $\{D_\alpha, \bar{\omega}_\alpha^\alpha\}$  с предельным пространством  $\bar{D} = \lim (D_\alpha, \bar{\omega}_\alpha^\alpha)$ , являющимся бикомпактом, лежащим в топологическом произведении  $D^\tau = \prod_{\alpha \in \Sigma} D_\alpha$ . Поэтому вес бикомпакта  $\bar{D}$  не превосходит  $\tau$ . Пусть  $\xi = \{i_\alpha\} \in \bar{D}$ . Система  $\{\bar{A}_{i_\alpha}^\alpha\}$  есть центрированная система замкнутых множеств бикомпакта  $\bar{X}$ , поэтому их пересечение непусто. Так как система  $\bar{\Sigma} = \{\bar{\alpha}\}$  — измельчающаяся, то пересечение  $\bigcap \bar{A}_{i_\alpha}^\alpha$  состоит лишь из одной точки  $\bar{x} = \bigcap_{\alpha} \bar{A}_{i_\alpha}^\alpha \in \bar{X}$ , и мы полагаем  $\bar{f}\xi = \bar{x}$ . Этим определено отображение  $\bar{f}: \bar{D} \rightarrow \bar{X}$ .

Обозначим через  $\bar{U}_i^\alpha = \mathcal{G}(\xi \in \bar{D}, i_\alpha = i)$  совокупность тех точек  $\xi \in \bar{D}$ , для которых  $i_\alpha = i$ . Эти  $\bar{U}_i^\alpha$ ,  $i = 1, 2, \dots, s^\alpha$ , являются при данном  $\alpha$  дизъюнктными бикомпактами, образующими покрытие  $\bar{\delta}_\alpha$  бикомпакта  $\bar{D}$ . Совокупность всех  $\bar{U}_i^\alpha$  (при всевозможных  $\alpha$ ) образует базу бикомпакта  $\bar{D}$ . При этом, очевидно,

$$\bar{f}\bar{U}_i^\alpha \subseteq \bar{A}_i^\alpha. \quad (1)$$

Отсюда и из того, что система  $\bar{\Sigma} = \{\bar{\alpha}\}$  измельчающаяся, сразу следует, что отображение  $\bar{f}: \bar{D} \rightarrow \bar{X}$  непрерывно.

3. Назовем точку  $\xi = \{i_\alpha\} \in \bar{D}$  отмеченной, если  $\bigcap_{\alpha} A_{i_\alpha}^\alpha \neq \emptyset$ ; тогда непременно

$$\bigcap_{\alpha} A_{i_\alpha}^\alpha = \bigcap \bar{A}_{i_\alpha}^\alpha = \bar{f}\xi \in X.$$



Множество всех отмеченных точек  $\xi \in \bar{D}$  обозначим через  $D$  и положим

$$U_i^\alpha \cap = D \bar{U}_i^\alpha, \quad \delta_\alpha = \{U_1^\alpha, \dots, U_{s^\alpha}^\alpha\}.$$

Докажем, что для каждой точки  $x \in X$  имеем  $\bar{f}^{-1}x \subseteq D$ . В самом деле, если для какой-нибудь точки  $\xi = \{i_\alpha\} \in \bar{D}$  имеем  $\bar{f}\xi = \bigcap_\alpha \bar{A}_{i_\alpha}^\alpha = x \in X$ , то  $x = \bigcap_\alpha (X \cap \bar{A}_{i_\alpha}^\alpha) = \bigcap_\alpha A_{i_\alpha}^\alpha$ , а это и значит, что  $\xi$  — отмеченная точка, т. е.  $\xi \in D$ .

Отсюда сразу следует, что, обозначая через  $f: D \rightarrow X$  отображение  $\bar{f}$ , рассматриваемое лишь на  $D$ , получим непрерывное бикомпактное отображение пространства  $D$  в  $X$ .

Докажем равенство

$$fU_i^\alpha = A_i^\alpha. \quad (2)$$

Этим будет также доказано, что  $f$  есть отображение множества  $D$  на всё пространство  $X$  (и, следовательно,  $\bar{f}$  — отображение пространства  $\bar{D}$  на всё  $\bar{X}$ ); кроме того, из (2) следует, что все  $U_i^\alpha$  непусты и, значит,  $D$  всюду плотно в  $\bar{D}$ .

Включение  $fU_i^\alpha \subseteq A_i^\alpha$  следует из (1).

Остается доказать более трудное утверждение: для каждой точки  $x \in A_i^\alpha$  найдется такая точка  $\xi \in U_i^\alpha$ , что  $f\xi = x$ .

Переходим к этому доказательству. Запишем  $\Sigma = \{\alpha\}$  в виде вполне упорядоченного множества, первым элементом которого является  $\alpha_0$ :

$$\Sigma = \{\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_\lambda, \dots\}, \quad \lambda < \omega(\tau).$$

Пишем для краткости  $A(0)$  вместо  $A_i^{\alpha_0}$  и  $A(\mu)$  вместо  $A_i^{\alpha_\mu}$ . Предположим, что для всех  $\mu < \lambda$  выбраны  $A(\mu) \in \alpha_\mu$  так, что  $x \in A(\mu)$  и что, каковы бы ни были порядковые числа  $\mu_1, \dots, \mu_r < \lambda$ , взятые в конечном числе, существует в некотором  $\alpha_\nu$ , следующем за всеми  $\alpha_{\mu_1}, \dots, \alpha_{\mu_r}$  (т. е. вписанном в них), множество  $A(\nu) \ni x$ , содержащееся во всех  $A(\mu_1), \dots, A(\mu_r)$ ; при этом совсем не требуется, чтобы было  $\nu < \lambda$ . Докажем, что среди элементов покрытия  $\alpha_\lambda$ , содержащих точку  $x$ , можно найти такое  $A(\lambda)$ , что, каковы бы ни были порядковые числа  $\mu_1, \dots, \mu_r$ , меньшие чем  $\lambda + 1$ , существует снова покрытие  $\alpha_\nu$ , следующее за всеми  $\alpha_{\mu_1}, \dots, \alpha_{\mu_r}$ , и в нем элемент  $A(\nu) \ni x$ , содержащийся во всех  $A(\mu_1), \dots, A(\mu_r)$ . Пусть такого  $A(\nu)$  найти нельзя. Это значит, что для любого  $A_i \in \alpha_\lambda$ ,  $i = 1, 2, \dots, s^{\alpha_\lambda}$ , можно найти такую конечную совокупность множеств

$$(i) \quad A(\mu_1^i), \dots, A(\mu_{r(i)}^i), \quad \mu_1^i, \dots, \mu_{r(i)}^i < \lambda,$$

что не существует никакого  $A(\nu) \ni x$ , содержащегося во всех множествах (i) и, кроме того, в  $A_i$ . Объединение всех систем (i),  $i = 1, 2, \dots, s^{\alpha_\lambda}$ , представляет собой конечную систему  $\sigma$  множеств  $A(\mu)$ ,  $\mu = \mu_1, \dots, \mu_r < \lambda$ ; для нее, следовательно, существует  $\alpha_{\nu'}$ , следующее за всеми  $\alpha_{\mu_1}, \dots, \alpha_{\mu_r}$ , и в нем некоторое  $A(\nu') \ni x$ , во всех  $A(\mu) \in \sigma$  содержащееся. Берем покрытие  $\alpha_\nu$ , следующее в  $\Sigma$  за  $\alpha_{\nu'}$  и за  $\alpha_\lambda$ . В  $\alpha_\nu$  существует множество  $A(\nu) \ni x$ , содержащееся в  $A(\nu')$  и, значит, во всех множествах каждой из систем (i) при  $i = 1, 2, \dots, s^{\alpha_\lambda}$ . Пусть  $A_i^{\alpha_\lambda} = A(\lambda) \in \alpha_\lambda$  — единственный содержащий множество  $A(\nu)$  элемент покрытия  $\alpha_\lambda$ . Тогда  $A(\lambda)$  содержится во всех элементах системы (i) и в  $A_i^{\alpha_\lambda}$  — вопреки предположению.

Итак, мы можем по индукции во всяком  $\alpha_\lambda$  выбрать такой элемент  $A(\lambda) \ni x$ , что для любого конечного числа отобранных нами  $A(\lambda_1), \dots, A(\lambda_r)$

найдется  $\alpha_v$ , вписанное во все  $\alpha_{\lambda_1}, \dots, \alpha_{\lambda_r}$ , и в нем элемент  $A(v) \ni x$ , содержащийся в  $A(\lambda_1), \dots, A(\lambda_r)$ . Отсюда вытекает: если  $\alpha_{\lambda'} > \alpha_\lambda$  в  $\Sigma$ , то непременно  $A(\lambda') \subseteq A(\lambda)$ . В самом деле, для некоторого  $\alpha_v$ , следующего в  $\Sigma$  за  $\alpha_{\lambda'}$  (и за  $\alpha_\lambda$ ), некоторое  $A(v) \in \alpha$ , содержится в  $A(\lambda')$  и в  $A(\lambda)$ , т. е.  $A(\lambda')$ , соответственно  $A(\lambda)$ , есть единственный содержащий множество  $A(v)$  элемент покрытия  $\alpha_\lambda$ , соответственно  $\alpha_{\lambda'}$ , откуда утверждение  $A(\lambda) \supseteq A(\lambda')$  сразу следует. Мы отобрали для данной точки  $x$  по одному содержащему ее элементу  $A_{i_\alpha}^\alpha$  в каждом покрытии  $\alpha$  таким образом, что при  $\alpha' > \alpha$  в  $\Sigma$  непременно  $A_{i_{\alpha'}}^{\alpha'} \subseteq A_{i_\alpha}^\alpha$ , причем при  $\alpha = \alpha_0$  отобранным элементом является именно  $A_{i_{\alpha_0}}^{\alpha_0}$ . Но тогда точка  $\xi = \{i_\alpha\} \in \bar{D}$  есть отмеченная точка, причем  $\xi \in U_{i_{\alpha_0}}^{\alpha_0}$  и  $f\xi = x$ . Равенство (2) доказано.

4. Доказательству замкнутости отображения предпосылается

Лемма 2. Пусть  $\Phi$  — бикомпакт, лежащий в  $D$ ; обозначим через  $U_\alpha\Phi$  звезду этого бикомпакта в покрытии  $\delta_\alpha$ . Какова бы ни была окрестность  $O\Phi$  бикомпакта  $\Phi$  в  $D$ , существует такое  $\alpha$ , что  $U_\alpha\Phi \subseteq O\Phi$ .

Доказательство. Пусть  $\bar{O}\Phi$  — такая окрестность бикомпакта  $\Phi$  в  $\bar{D}$ , что  $D \cap \bar{O}\Phi = O\Phi$ . Докажем, что существует такое  $\alpha$ , что звезда  $\bar{U}_\alpha\Phi$  бикомпакта  $\Phi$  в  $\bar{\delta}_\alpha$  содержится в  $\bar{O}\Phi$ : так как  $D \cap \bar{U}_\alpha\Phi = U_\alpha\Phi$  и  $D \cap \bar{O}\Phi = O\Phi$ , то этим будет доказана и лемма 2.

Пусть при любом  $\alpha$  бикомпакт  $B_\alpha = \bar{U}_\alpha\Phi \setminus \bar{O}\Phi \neq \Lambda$ . Тогда система  $\{B_\alpha\}$  центрирована и, следовательно,  $\bigcap_\alpha B_\alpha \neq \Lambda$ ; берем точку  $\xi \in \bigcap_\alpha B_\alpha$ ; при любом  $\alpha$  она содержится в некотором  $\bar{U}_i^\alpha$ , пересекающемся с  $\Phi$ ; но  $\bar{U}_i^\alpha$ , содержащие точку  $\xi$ , образуют базу этой точки в  $\bar{D}$ ; поэтому  $\xi \in [\Phi] = \Phi$ . В то же время  $\xi \in \bar{D} \setminus \bar{O}\Phi$  — мы пришли к противоречию. Лемма 2 доказана.

5. Отображение  $f$  пространства  $D$  на пространство  $X$  замкнуто. Требуется доказать: каково бы ни было открытое  $U \subseteq D$ , множество  $V = X \setminus f(D \setminus U) = \mathcal{E}(x \in X, f^{-1}x \subseteq U)$  всех  $x \in X$ , для которых  $f^{-1}x \subseteq U$ , открыто в  $X$ . Но если  $\Phi = f^{-1}x \subseteq U$ , то, по лемме 2, существует такое  $\alpha$ , что  $U_\alpha\Phi \subseteq U$ . Поэтому  $V$  есть сумма всевозможных множеств вида  $V_\alpha^* = \mathcal{E}(x \in X, f^{-1}x \subseteq U_\alpha^*)$ , где  $U_\alpha^* \subseteq U$  есть какое-нибудь множество, являющееся суммой некоторых из элементов покрытия  $\delta_\alpha$  и  $\alpha$  — любое. Итак, достаточно доказать, что любое множество  $V_\alpha^*$  открыто или что его дополнение

$$X \setminus V_\alpha^* = \mathcal{E}(x \in X, f^{-1}x \cap (D \setminus U_\alpha^*) \neq \Lambda) = f(D \setminus U_\alpha^*)$$

замкнуто. Но  $D \setminus U_\alpha^*$  есть сумма тех из множеств  $U_i^\alpha \in \delta_\alpha$ , которые не вошли в качестве слагаемых в сумму  $U_\alpha^*$ , так что множество  $f(D \setminus U_\alpha^*)$ , как сумма конечного числа замкнутых множеств  $fU_i^\alpha = A_i^\alpha$ , замкнуто в  $X$ . Утверждение доказано.

6. Отображение  $f: D \rightarrow X$  неприводимо. В противном случае существовало бы такое  $U_i^\alpha$ , что  $f(D \setminus U_i^\alpha) = X$ . Но  $A_i^\alpha$  — элемент канонического покрытия  $\alpha$ , значит, существует точка  $x_0 \in A_i^\alpha \setminus \bigcup_{i \neq i} A_j^\alpha$ . Если  $x_0 = f\xi_0$ ,  $\xi_0 = \{i_\alpha^0\}$ , то непременно  $i_\alpha^0 = i$ , т. е.  $\xi_0 \in U_i^\alpha$ , так что  $f(D \setminus U_i^\alpha) \neq X$ . Наша теорема полностью доказана.

Поступило  
21 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> M. Henriksen, J. Isbell, Duke Math. J., 25, 1, 83 (1958). <sup>2</sup> П. С. Александров, Комбинаторная топология, М.—Л., 1947.

Л. В. САБИНИН

# О ЯВНОМ ВЫРАЖЕНИИ ФОРМ СВЯЗНОСТИ КВАЗИСИММЕТРИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА ЧЕРЕЗ ЗНАЧЕНИЯ ТЕНЗОРОВ КРИВИЗНЫ И КРУЧЕНИЯ В НЕКОТОРОЙ ТОЧКЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 20 I 1960)

Квазисимметрическим пространством аффинной связности называется пространство аффинной связности с ковариантно постоянными тензорами кривизны и кручения. П. К. Рашевским было показано, что всякое квазисимметрическое пространство — однородное пространство  $(^1)$ , а всякое однородное пространство  $G/H$  с группой преобразований  $G$  и стационарной группой  $H$  и такое, что картанова метрика группы  $G$  на  $H$  невырождена — квазисимметрическое  $(^2)$ . Связность в пространстве аффинной связности  $A_n$  в подвижном репере задается гладкими линейными дифференциальными формами  $\omega^i(d)$  и  $\omega_j^i(d)$ , зависящими от координат пространства  $u^1, u^2, \dots, u^n$ , вторичных параметров подвижного репера  $u^{n+1}, \dots, u^L$  и дифференциалов  $du^i, du^\alpha$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $\alpha = n+1, \dots, L$ ); формы  $\omega^i$  — линейно независимые формы, в которые входят лишь дифференциалы  $du^i$ .

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} [\delta\omega(d)] &= \delta\omega(d) - d\omega(\delta), \\ [\omega_1(\delta)\omega_2(d)] &= \omega_1(\delta)\omega_2(d) - \omega_1(d)\omega_2(\delta). \end{aligned} \quad (1)$$

В пространстве аффинной связности  $A_n$  имеют место уравнения структуры

$$[\delta\omega^i(d)] + [\omega_k^i(\delta)\omega^k(d)] = S_{pq}^i \omega^p(\delta)\omega^q(d); \quad (2)$$

$$[\delta\omega_j^i(d)] + [\omega_k^i(\delta)\omega_j^k(d)] = -R_{j,pq}^i \omega^p(\delta)\omega^q(d), \quad (3)$$

где  $R_{j,pq}^i$  — тензор кривизны;  $S_{pq}^i$  — тензор кручения пространства  $A_n$  в подвижном репере;  $\delta$  и  $d$  — символы дифференциалов бесконечно малых линейно независимых смещений, причем таких, что  $\delta df - d\delta f = 0$  для любой по крайней мере дважды непрерывно дифференцируемой  $f = f(u^1, \dots, u^n, u^{n+1}, \dots, u^L)$ . Как показано в  $(^1)$ , уравнения структуры группы движений  $G$  квазисимметрического  $A_n = G/H$  имеют вид

$$[\delta\phi^i(d)] + a_{k\gamma}^i [\phi^\gamma(\delta)\phi^k(d)] = S_{pq}^i \phi^p(\delta)\phi^q(d); \quad (4)$$

$$[\delta\phi^\gamma(d)] + c_{\beta\alpha}^\gamma \phi^\alpha(\delta)\phi^\beta(d) = -b_{pq}^\gamma \phi^p(\delta)\phi^q(d), \quad (5)$$

$$p, q, j, k, i = 1, 2, \dots, n; \quad \gamma, \alpha, \beta = n+1, \dots, r.$$

Кроме того:

$$\omega_j^i(d) = a_{j\alpha}^i \phi^\alpha(d), \quad \omega^i(d) = \phi^i(d). \quad (6)$$

Величины  $S_{pq}^i, a_{k\gamma}^i, b_{pq}^\gamma, c_{\beta\alpha}^\gamma$  — структурные константы группы  $G$ . Сравнивая (4), (5), (6) с (1) и (2), получаем

$$R_{j,pq}^i = a_{j\gamma}^i b_{pq}^\gamma. \quad (7)$$

Если уравнения структуры некоторой группы Ли имеют вид

$$[\delta\phi^I(d)] = B_{JK}^I \phi^J(\delta) \phi^K(d); \quad I, J, K = 1, 2, \dots, r, \quad (8)$$

то, как хорошо известно из общей теории групп Ли <sup>(3)</sup>, коэффициенты  $\phi_K^I(u)$  базисных форм  $\phi^I(d) = \phi_K^I(u) du^K$  в канонических координатах  $u^K$  ( $K=1, 2, \dots, r$ ) имеют в матричной записи вид

$$\bar{\phi}(u) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2}{(m+1)!} \bar{B}^m, \quad \bar{\phi}(u) = \|\phi_K^I(u)\|, \quad \bar{B} = \|B_{KJ}^I u^J\|. \quad (9)$$

Мы перейдем к каноническому реперу (по одному в каждой точке) с помощью условия

$$u^\alpha = 0, \quad \alpha = n+1, n+2, \dots, r. \quad (10)$$

Так как у нас  $u^\alpha = 0$ , то для нахождения  $\phi^i(d)$ ,  $\phi^\alpha(d)$  достаточно найти  $\phi_j^i$ ,  $\phi_i^\alpha$ . Из (9) видно, что для этого нужно рассмотреть  $(\bar{B}^m)_j^i$ ,  $(\bar{B}^m)_j^\alpha$ . Воспользуемся очевидными равенствами

$$(\bar{B}^{m+1})_j^i = (\bar{B})_k^i (\bar{B}^m)_j^k + (\bar{B})_\alpha^i (\bar{B}^m)_j^\alpha, \quad (\bar{B}^{m+1})_j^\alpha = (\bar{B})_k^\alpha (\bar{B}^m)_j^k + (\bar{B})_\beta^\alpha (\bar{B}^m)_j^\beta. \quad (11)$$

Для структуры (4) и (5) вследствие условия (10) имеем

$$B_j^k = S_{ji}^k u^i, \quad B_j^\alpha = -b_{ji}^\alpha u^i, \quad B_\alpha^i = a_{\alpha i}^i u^i, \quad B_\beta^\alpha = 0, \quad (12)$$

где  $B_j^I$  — значение матрицы  $B_J^I$  при  $u^\alpha = 0$ . Поэтому (11) имеет вид

$$\left(\bar{B}^{m+1}\right)_j^i = B_k^i \left(\bar{B}^m\right)_j^k + B_\beta^i \left(\bar{B}^m\right)_j^\beta, \quad \left(\bar{B}^{m+1}\right)_j^\alpha = B_k^\alpha \left(\bar{B}^m\right)_j^k. \quad (13)$$

Исключая  $\left(\bar{B}^m\right)_j^\beta$  из (13), получим

$$\left(\bar{B}^{m+2}\right)_j^i = S_k^i \left(\bar{B}^{m+1}\right)_j^k + N_k^i \left(\bar{B}^m\right)_j^k, \quad N_k^i = R_{i, ks}^i \dot{u}^s, \quad S_k^i = B_k^i. \quad (14)$$

Выражения (14) имеют смысл начиная с  $m=0$ . Используя еще (6) (12), (14), получаем

$$\omega_{jk}^i = a_{j\alpha}^i \phi_k^\alpha = -R_{i, lq}^i \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+2)!} (\bar{B}_0^m)_k^l. \quad (15)$$

Таким образом,

$$\omega^i = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)!} b_m^i, \quad \omega_j^i = -R_{i, lq}^i \varphi^l, \quad (16)$$

$$\varphi^l = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+2)!} b_m^l, \quad b_m^l = \left(\bar{B}^m\right)_k^l du^k,$$

причем с помощью (14) и (12) имеем

$$b_{m+2}^i = S_{m+1}^i b_{m+1}^k + N_m^i b_m^k, \quad b_0^k = du^k, \quad b_1^k = S_j^k du^j, \quad i, j, k = 1, 2, \dots, n. \quad (17)$$



Для решения уравнения (17) перейдем в векторное пространство  $2n$  переменных  $\xi^a$  ( $a = 1, 2, \dots, 2n$ ). Рассмотрим векторы  $\xi^a$  такие, что  $\xi^i = b^i$ ,  $\xi^{n+i} = b^i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), и матрицу  $D_b^a$  такую, что  $D_j^i = 0$ ,  $D_{n+j}^{n+i} = S_j^i$ ,  $D_j^{n+i} = N_j^i$ ,  $D_{n+j}^i = \delta_j^i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Тогда уравнение (17) можно переписать в виде

$$\xi_{m+1}^a = D_b^a \xi_m^b, \quad \xi_0^i = du^i, \quad \xi_0^{n+i} = S_j^i du^j. \quad (18)$$

Из (18) следует

$$\xi_s^a = (\bar{D}^{s+1})_b^a \xi_b^b, \quad \xi^i = 0, \quad \xi^{n+i} = du^i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (19)$$

Введем форму  $\Omega^a$  такую, что

$$\Omega^i = \varphi^i, \quad \Omega^{n+i} = \omega^i. \quad (20)$$

Тогда, очевидно, имеет место разложение

$$\Omega^a = \xi^a + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+2)!} \xi_m^a. \quad (21)$$

Заметим, что если функция  $f(\bar{A})$  представима степенным рядом  $\sum_{m=1}^{\infty} a_m \bar{A}^m$ , то возможно деление  $\frac{1}{\bar{A}} f(\bar{A})$ , даже если  $\bar{A}$  — вырожденная матрица. Под  $\frac{1}{\bar{A}} f(\bar{A})$  будем понимать ряд  $\sum_{m=1}^{\infty} a_m \bar{A}^{m-1}$ .

Учтя (19), получим далее

$$\begin{aligned} \bar{\Omega} &= \begin{pmatrix} \bar{\varphi} \\ \bar{\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\bar{D}} - \bar{E} \\ \bar{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{0} \\ d\bar{u} \end{pmatrix}, \quad \bar{\Omega}_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{e^{\bar{D}} - \bar{E}}{\bar{D}} + \frac{e^{(\bar{B} \bar{D} \bar{B})} - \bar{E}}{(\bar{B} \bar{D} \bar{B})} \right) \begin{pmatrix} \bar{0} \\ d\bar{u} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{0} \\ \bar{\omega} \end{pmatrix} \\ \bar{\Omega}_2 &= \frac{1}{2} \left( \frac{e^{\bar{D}} - \bar{E}}{\bar{D}} - \frac{e^{(\bar{B} \bar{D} \bar{B})} - \bar{E}}{(\bar{B} \bar{D} \bar{B})} \right) \begin{pmatrix} \bar{0} \\ d\bar{u} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\varphi} \\ \bar{0} \end{pmatrix}, \quad \bar{B} = \begin{pmatrix} -\bar{I} & \bar{0} \\ \bar{0} & \bar{I} \end{pmatrix}, \quad \bar{E} = \begin{pmatrix} \bar{I} & \bar{0} \\ \bar{0} & \bar{I} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} \bar{0} & \bar{I} \\ \bar{N} & \bar{S} \end{pmatrix}, \quad \bar{B} \bar{D} \bar{B} = - \begin{pmatrix} \bar{0} & \bar{I} \\ \bar{N} & -\bar{S} \end{pmatrix} = -\bar{\mathcal{O}}, \quad \bar{S} = \|S_{jq}^i u^q\|, \quad \bar{I} = \|\delta_j^i\|,$$

$$\bar{N} = \|R_{i,j}^{\cdot} u^j u^i\|, \quad \bar{\varphi} = \begin{pmatrix} \varphi^1 \\ \vdots \\ \varphi^n \end{pmatrix}, \quad \bar{\omega} = \begin{pmatrix} \omega^1 \\ \vdots \\ \omega^n \end{pmatrix}, \quad d\bar{u} = \begin{pmatrix} du^1 \\ \vdots \\ du^n \end{pmatrix}, \quad \omega_j^i = -R_{j,iq}^{\cdot} u^q \varphi^i.$$

Если рассматриваемое квазисимметрическое  $A_n$  допускает существование ковариантно постоянного невырожденного положительно-определенного тензорного поля  $g_{ij}(u)$ , то, как можно показать, базисные формы  $\omega^i$  могут быть выбраны так, что

$$ds^2 = \sum_{i=1}^n (\omega^i)^2 = (\bar{0} \bar{\omega}) \cdot \begin{pmatrix} \bar{0} \\ \bar{\omega} \end{pmatrix} = \bar{\Omega}_1^* \cdot \bar{\Omega}_1. \quad (23)$$

Таким выбором базиса и воспользуемся. Тогда

$$ds^2 = \frac{1}{4} \xi^* \left( \frac{e^{\bar{D}^*} - \bar{E}}{\bar{D}^*} - \frac{e^{-\bar{\mathcal{O}}^*} - \bar{E}}{\bar{\mathcal{O}}^*} \right) \begin{pmatrix} e^{\bar{D}} - \bar{E} \\ \bar{D} \end{pmatrix} \xi, \quad \xi = \begin{pmatrix} \bar{0} \\ d\bar{u} \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Аналогичные (24), но несколько более сложные выражения можно дать и в случае знаконеопределенной метрики.

Если, в частности, пространство симметрическое, то

$$\bar{S} = 0, \quad \bar{D} = \begin{pmatrix} \bar{0} & \bar{I} \\ \bar{N} & \bar{0} \end{pmatrix} = \bar{\mathcal{E}}, \quad \bar{N}^* = \bar{N}, \quad \bar{D}^2 = \begin{pmatrix} \bar{N} & \bar{0} \\ \bar{0} & \bar{N} \end{pmatrix},$$

и таким образом:

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\bar{N}^m d\bar{u}}{(2m+1)!} = \frac{\text{sh } \sqrt{\bar{N}}}{\sqrt{\bar{N}}} d\bar{u}, \\ \bar{\varphi} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\bar{N}^m d\bar{u}}{(2m+2)!} = \frac{\text{ch } \sqrt{\bar{N}} - \bar{I}}{\bar{N}} d\bar{u}. \end{aligned} \quad (25)$$

Используя (24), получим

$$ds^2 = \bar{\omega}^* \bar{\omega} = d\bar{u}^* \left( \frac{\text{sh}^2 \sqrt{\bar{N}}}{\bar{N}} \right) d\bar{u} = d\bar{u}^* \left( \frac{\text{ch} (2\sqrt{\bar{N}}) - \bar{I}}{2\bar{N}} \right) d\bar{u}. \quad (26)$$

Формулы, эквивалентные (26), впервые получены П. А. Широковым<sup>(4)</sup>, однако совершенно другим путем.

Институт математики  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
18 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. К. Рашевский, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. VIII, 82 (1950). <sup>2</sup> П. К. Рашевский, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. IX, 49 (1952). <sup>3</sup> Н. Г. Чеботарев, Теория групп Ли, 1940. <sup>4</sup> П. А. Широков, Матем. сборн., 41 (83), № 3, 361 (1957).

Действительный член Болгарской Академии наук Любомир Н. ЧАКАЛОВ

# ОБ ОБЛАСТЯХ ОДНОЛИСТНОСТИ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 III 1960)

Если производная  $P'_n(z)$  многочлена  $P_n(z)$  степени  $n > 1$  не обращается в нуль в круге  $|z| < 1$ , то, по теореме С. Какея <sup>(1)</sup>, многочлен  $P_n(z)$  однолистен в концентрическом круге радиуса  $\sin \frac{\pi}{n}$ . Мы покажем, как можно увеличить радиус однолистности в теореме Какея, учитывая распределение нулей  $P_n(z)$  вне единичного круга. Метод, которым мы пользуемся, основан на следующей лемме.

**Лемма.** Пусть  $n > 1$  и целое. Рассмотрим  $n$  положительных чисел  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , сумма которых  $S = \sum \alpha_k$  не превосходит  $\pi/2$ , и  $n$  комплексных чисел  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , модули которых удовлетворяют неравенствам

$$|u_k| \leq \sin \alpha_k, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (1)$$

При этих предположениях действительная часть произведения  $\prod_k (1 + u_k)$  неотрицательна:

$$\operatorname{Re} \prod_k (1 + u_k) \geq 0. \quad (2)$$

Знак равенства в соотношении (2) имеет место лишь при  $S = \pi/2$ ,  $u_k = i \sin \alpha_k e^{i\alpha_k}$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ , или  $u_k = -i \sin \alpha_k e^{i\alpha_k}$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ .

**Доказательство.** Положим  $u_k = r_k e^{i\varphi_k}$ ,  $1 + u_k = \rho_k e^{i\psi_k}$ , где  $0 < r_k \leq \sin \alpha_k$  и  $\rho_k > 0$ . Можно предполагать, что  $-\pi/2 < \psi_k < \pi/2$ , так как  $\cos \psi_k > 0$ . Исключая  $\rho_k$  из уравнений

$$1 + r_k \cos \varphi_k = \rho_k \cos \psi_k, \quad r_k \sin \varphi_k = \rho_k \sin \psi_k,$$

находим

$$\begin{aligned} \sin \psi_k &= r_k \sin (\varphi_k - \psi_k), \\ |\sin \psi_k| &\leq r_k \leq \sin \alpha_k, \quad |\psi_k| \leq \alpha_k, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\left| \sum_k \psi_k \right| \leq \sum_k \alpha_k \leq \frac{\pi}{2}.$$

Из этих соотношений следуют утверждения леммы.

**Теорема 1.** Пусть  $Q(z)$  — многочлен от  $z$  степени  $n > 1$ , корни которого  $z_1, z_2, \dots, z_n$  не равны нулю, и пусть  $|z_k| = r_k$ .

Тогда многочлен  $(n+1)$ -й степени

$$P(z) = \int Q(z) dz$$

однолистен в круге  $|z| \leq r$ , где через  $r$  обозначен положительный корень уравнения

$$\sum_k \arcsin \frac{r}{r_k} = \frac{\pi}{2}.$$

Доказательство. Не ограничивая общности, можно предполагать, что  $Q(0) = 1$  и, следовательно,

$$Q(z) = \prod_k \left(1 - \frac{z}{z_k}\right). \quad (4)$$

Выбирая произвольно  $n$  положительных чисел  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , подчиненных условию  $\sum \alpha_k \leq \frac{\pi}{2}$ , и применяя лемму к произведению (4), заключаем, что действительная часть  $Q(z)$  неотрицательна, если

$$\frac{|z|}{r_k} \leq \sin \alpha_k, \quad |z| \leq r_k \sin \alpha_k,$$

т. е., если  $|z|$  не превосходит наименьшего из произведений

$$r_k \sin \alpha_k, \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Чтобы подобрать  $\alpha_k$  наиболее выгодным образом, заметим, что можно доказать существование  $n$  положительных чисел  $\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_n$ , подчиненных неравенству  $\sum \alpha'_k \leq \frac{\pi}{2}$ , для которых наименьшее из чисел

$$r_1 \sin \alpha'_1, r_2 \sin \alpha'_2, \dots, r_n \sin \alpha'_n \quad (5)$$

имеет наибольшее возможное значение. Мы покажем, что для этого необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия

$$\sum \alpha'_k = \frac{\pi}{2}, \quad r_1 \sin \alpha'_1 = r_2 \sin \alpha'_2 = \dots = r_n \sin \alpha'_n.$$

В самом деле, пусть число  $\mu$  — наименьшее из чисел (5) — имеет наибольшее возможное значение. Если  $\sum \alpha'_k < \frac{\pi}{2}$ , то можно определить положительное число  $\varepsilon$  так, чтобы выполнялось неравенство  $\sum \alpha_k < \frac{\pi}{2}$ , где  $\alpha_k = \alpha'_k + \varepsilon$ . В таком случае наименьшее из чисел  $r_k \sin \alpha_k$  будет больше  $\mu$ , что невозможно. С другой стороны, если числа (5) не равны между собой, то среди них по меньшей мере одно, например  $r_m \sin \alpha'_m$ , больше  $\mu$ . Полагая  $\alpha_k = \alpha'_k + \varepsilon$  для  $k \neq m$  и  $\alpha_m = \alpha'_m - (n-1)\varepsilon$ , заключаем, что  $\sum \alpha_k = \sum \alpha'_k$  и что при достаточно малом положительном  $\varepsilon$  каждое из чисел  $r_k \sin \alpha_k$  больше  $\mu$ , т. е. тоже приходим к противоречию.

Если обозначим через  $r$  общее значение чисел (5) и исключим  $\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_n$  из уравнений

$$\sum \alpha'_k = \frac{\pi}{2}, \quad r_k \sin \alpha'_k = r \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

то получим для  $r$  уравнение

$$\sum_k \arcsin \frac{r}{r_k} = \frac{\pi}{2}, \quad (6)$$

которое имеет в точности один положительный корень, так как его левая часть является возрастающей функцией от  $r$ , когда  $r$  изменяется от 0 до



наименьшего из чисел  $r_k$ . В круге  $|z| < r$  имеем  $\operatorname{Re} P'(z) > 0$ , откуда, как известно, следует, что функция  $P(z)$  однолистка в  $|z| \leq r$ . Таким образом, теорема доказана.

Следующая теорема дает более конкретные указания относительно значения радиуса  $r$  в зависимости от распределения корней  $P'(z) = Q(z)$ .

**Теорема 2.** Обозначим через  $m$  натуральное число  $< \frac{n+1}{2}$  и через  $R$  число  $R = \sin \frac{\pi}{n+1} : \sin \frac{(n+1-2m)\pi}{(n-m)(2n+2)}$ . Если  $m$  из корней многочлена  $Q(z) = \prod_{k=1}^n \left(1 - \frac{z}{z_k}\right)$  лежат в кольце  $1 \leq |z| \leq R$ , а остальные  $n-m$  находятся в области  $|z| > R$ , то радиус однолистности  $r$  многочлена  $P(z) = \int Q(z) dz$ , определенный из уравнения (6), будет больше радиуса  $\sin \frac{\pi}{n+1}$ , который дает теорема Какея.

**Доказательство.** Пусть  $r$  — положительный корень уравнения (6), где  $r_k = |z_k|$  и  $0 < r_1 \leq r_2 \leq \dots \leq r_n$ . Запишем уравнение (6) в форме

$$\sum_1^m \arcsin \frac{r}{r_k} + \sum_{m+1}^n \arcsin \frac{r}{r_k} = \frac{\pi}{2}.$$

В первую сумму вместо  $r_k$  подставим 1, а во вторую  $R$ . Тогда получим неравенство

$$m \arcsin r + (n-m) \arcsin \frac{r}{R} > \frac{\pi}{2},$$

из которого следует, что положительный корень  $r'$  уравнения

$$m \arcsin r' + (n-m) \arcsin \frac{r'}{R} = \frac{\pi}{2}$$

меньше  $r$ . Подставляя значение  $R$ , без труда находим  $r' = \sin \frac{\pi}{n+1}$ . Таким образом,  $r > \sin \frac{\pi}{n+1}$ , что и доказывает теорему.

**Следствие.** При  $m = 1$  имеем  $R = 2 \cos \frac{\pi}{2n+2}$ . Из теоремы 2 заключаем, что если  $|z_1| = 1$  и  $|z_k| > 2 \cos \frac{\pi}{2n+2}$  при  $k = 2, 3, \dots, n$ , то многочлен  $P(z) = \int Q(z) dz$  однолистен в некотором круге  $|z| \leq r$ , где  $r > \sin \frac{\pi}{n+1}$ .

В заключение заметим, что если многочлены  $Q_1(z)$  и  $Q_2(z)$  степеней  $p$  и  $q$  не обращаются в нуль при  $z = 0$ , то наш метод можно применить к функции  $P(z) = \int \frac{Q_1(z)}{Q_2(z)} dz$ , т. е. установить ее однолистность в неко-

тором круге с центром  $z = 0$ . Если  $Q_1(z) = \prod_{k=1}^p \left(1 - \frac{z}{z_k}\right)$  и  $Q_2(z) =$

$= \prod_{k=p+1}^{p+q} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right)$ , то легко доказать, что в круге  $|z| \leq r$ , где  $r$  — поло-

жительный корень уравнения  $\sum_1^{p+q} \arcsin \frac{r}{|z_k|} = \frac{\pi}{2}$ , действительная

часть функции  $R(r) = \frac{Q_1(z)}{Q_2(z)}$  неотрицательна и функция  $P(z)$  однолистка.

Болгарская  
Академия наук

Поступило  
29 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. Какея, Tôhoku Math. J., 11, 5 (1917).

Э. Г. ШУТОВ

# ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЕЧНЫХ ПОЛУГРУПП ЧАСТИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 15 II 1960)

1°. В настоящей заметке найдена система определяющих соотношений полугруппы всех частичных преобразований конечного множества, содержащего  $n \geq 4$  элементов, а также ее подполугруппы всех взаимно-однозначных частичных преобразований.

Термины: порождающее множество полугруппы, неприводимое порождающее множество, соотношение полугруппы относительно порождающего множества, следствие соотношений, система определяющих соотношений полугруппы употребляются в обычном смысле (см., например, (2)). Если соотношение  $u = v$  полугруппы является следствием соотношений  $\Sigma$  этой полугруппы, то будем говорить, что  $u$  приводится к  $v$  при помощи  $\Sigma$ .

2°. Пусть  $\Omega$  — множество чисел  $1, 2, \dots, n$ ,  $n \geq 4$ ;  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  — подмножества  $\Omega$ , причем  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  могут быть пустыми. Отображение  $\Delta_1$  на  $\Delta_2$  называется частичным преобразованием множества  $\Omega$ . Если при частичном преобразовании  $a$  число  $i$  отображается в  $k$ , то запишем  $ai = k$ . Совокупность  $W_n$  всех частичных преобразований множества  $\Omega$  и совокупность  $V_n$  всех взаимно-однозначных частичных преобразований множества  $\Omega$  относительно обычного умножения частичных преобразований являются полугруппами. Обозначим через  $H_n$  полугруппу всех преобразований множества  $\Omega$  и через  $S_n$  — группу всех взаимно-однозначных преобразований из  $H_n$ . Введем следующие обозначения:

$$a_1 = \begin{pmatrix} 2 & 3 & \dots & n \\ 2 & 3 & \dots & n \end{pmatrix}, \quad a = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ 1 & 1 & 3 & \dots & n \end{pmatrix},$$

$$c_i = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & i-1 & i & i+1 & \dots & n \\ i & 2 & \dots & i-1 & 1 & i+1 & \dots & n \end{pmatrix} \quad (2 \leq i \leq n).$$

Известно, что множество  $M_1$  всех  $c_2, c_3, \dots, c_n$  является неприводимым порождающим множеством группы  $S_n$ , а множество  $M_2$  всех  $c_2c_3, \dots, c_n$ ,  $a$  является неприводимым порождающим множеством полугруппы  $H_n$  (1). Пусть  $M_3$  — множество всех  $c_2, c_3, \dots, c_n, a_1$  и  $M_4$  — множество всех  $c_2, c_3, \dots, c_n, a, a_1$ . Нетрудно показать, что  $M_3$  и  $M_4$  являются неприводимыми порождающими множествами соответственно полугрупп  $V_n$  и  $W_n$ .

3°. Пусть  $c_2^2 = e$ ,  $c_i a_1 c_i = a_i$ . Рассмотрим следующую систему соотношений полугруппы  $V_n$  относительно множества  $M_3$ :

1. Определяющие соотношения группы  $S_n$  относительно  $M_1$  (см. (2)).
2.  $a_1 e = e a_1 = a_1$ ,  $a_1 a_2 = a_2 a_1$ ,  $a_1^2 = a_1$ .
3.  $a_2 c_i = c_i a_2$ ,  $a_i c_2 = c_2 a_i$  ( $3 \leq i \leq n$ ).
4.  $c_2 a_1 a_2 = a_1 a_2$ .

( $\Sigma_1$ )

4°. Можно доказать следующие три леммы.

Лемма 1. Если  $ui = k$  ( $u \in S_n$ ,  $i \in \Omega$ ), то соотношение

$$ua_i = a_k u$$

полугруппы  $V_n$  является следствием соотношений  $(\Sigma_1)$ .

Лемма 2. Соотношения

$$a_i a_k = a_k a_i, \quad a_i^2 = a_i \quad (1 \leq i, k \leq n)$$

полугруппы  $V_n$  являются следствиями соотношений  $(\Sigma_1)$ .

Лемма 3. Пусть  $i_1, i_2, \dots, i_n$  — перестановка чисел  $1, 2, \dots, n$ ,  $2 \leq m \leq n$ . Если для  $u, v$  из  $S_n$  имеет место

$$ui_k = vi_k \quad (m+1 \leq k \leq n),$$

то соотношение

$$ua_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_m} = va_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_m}$$

полугруппы  $V_n$  является следствием соотношений  $(\Sigma_1)$ .

5°. Теорема 1. Система соотношений  $(\Sigma_1)$  является системой определяющих соотношений полугруппы  $V_n(2^0)$  относительно порождающего множества  $M_3(2^0)$ .

Доказательство. Благодаря леммам 1 и 2 каждое слово полугруппы  $V_n$  относительно  $M_3$  при помощи соотношений  $(\Sigma_1)$  приводится к слову вида

$$ua_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_m} \quad (u \in S_n, i_1 < i_2 < \dots < i_m, 0 \leq m \leq n).$$

В силу сказанного выше для доказательства теоремы достаточно доказать, что каждое соотношение полугруппы  $V_n$  вида

$$ua_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_m} = va_{j_1} a_{j_2} \dots a_{j_{m_1}}, \quad (1)$$

где  $u, v \in S_n$ ;  $i_1 < i_2 < \dots < i_m$ ;  $j_1 < j_2 < \dots < j_{m_1}$ ,  $0 \leq m, m_1 \leq n$ , является следствием соотношений  $(\Sigma_1)$ . Пусть  $i_1, i_2, \dots, i_n$  — перестановка чисел  $1, 2, \dots, n$ . Легко видеть, что если в полугруппе  $V$  выполняется соотношение (1), то

$$m = m_1, \quad i_k = j_k, \quad ui_r = vi_r \quad (1 \leq k \leq m, m+1 \leq r \leq n).$$

Отсюда следует, что соотношение (1) имеет вид:

$$ua_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_m} = va_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_{2m}}, \quad (2)$$

где  $ui_k = vi_k$  ( $m+1 \leq k \leq n$ ,  $0 \leq m \leq n$ ). Если  $m = 0, 1$ , то  $u$  и  $v$  одинаковы, поэтому в этом случае соотношение (2) является следствием соотношений  $(\Sigma_1)$ . Пусть  $2 \leq m \leq n$ . Тогда согласно лемме 3 соотношение (2) является следствием соотношений  $(\Sigma_1)$ .

6°. Рассмотрим следующую систему соотношений полугруппы  $W_n(2^0)$  относительно порождающего множества  $M_4(2^0)$ :

1. Определяющие соотношения полугруппы  $H_n$  относительно  $M_2(2)$ .

2. Соотношения 2 и 3 из системы соотношений  $(\Sigma_1)$ .

3.  $a_2 a = a$ ,  $a_1 a = a a_1 a_2$ ,  $a_3 a = a a_3$ . (Σ<sub>2</sub>)

4.  $aa_2 = a_2$ .

7°. Можно доказать следующие две леммы.

Лемма 4. Пусть  $u \in H_n$ ;  $i \in \Omega$ ;  $i_1, i_2, \dots, i_m$  — множество всех таких элементов из  $\Omega$ , которые при  $u$  отображаются в  $i$ . Тогда соотношение

$$a_i u = ua_{i_1} a_{i_2} \dots a_{i_m}$$

полугруппы  $W_n$  является следствием соотношений  $(\Sigma_2)$ .

Лемма 5. Пусть  $i_1, i_2, \dots, i_n$  — перестановка чисел  $1, 2, \dots, n$ ,  $1 \leq m \leq n$ . Если для  $u, v$  из  $H_n$  имеет место

$$ui_k = vi_k \quad (m+1 \leq k \leq n),$$

то соотношение

$$ua_{i_1}a_{i_2} \dots a_{i_m} = va_{i_1}a_{i_2} \dots a_{i_m}$$

полугруппы  $W_n$  является следствием соотношений  $(\Sigma_2)$ .

8<sup>0</sup>. Благодаря леммам 2, 4, 5, аналогично доказательству теоремы 1, можно доказать следующую теорему:

Теорема 2. Система соотношений  $(\Sigma_2)$  является системой определяющих соотношений полугруппы  $W_n$  (2<sup>0</sup>) относительно порождающего множества  $M_4$  (2<sup>0</sup>).

Удмуртский государственный  
педагогический институт  
им. Десятилетия УАО

Поступило  
4 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Воробьев, Уч. зап. Ленинградск. гос. пед. инст. им. А. И. Герцена, 89, 61 (1958). <sup>2</sup> А. Я. Айзенштат, Матем. сборн., 45 (87), № 3 (1958).



КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Р. Х. ЗАРИПОВ

ОБ АЛГОРИТМИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССА СОЧИНЕНИЯ  
МУЗЫКИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 30 I 1960)

Появление электронных цифровых машин привело к расширению круга нематематических проблем, допускающих алгоритмическое описание и моделирование на машинах, в частности процессов, связанных с творческой деятельностью человека. Несомненно, весьма привлекательной является попытка создания алгоритма, имитирующего в какой-то мере процесс сочинения музыки.

Сочинение музыки является очень сложным процессом, который, разумеется, нельзя формализовать полностью. Однако можно выделить некоторые общие положения и принципы композиции, которыми (зачастую интуитивно) руководствуется человек при сочинении музыки. Кроме того, например, в теории музыки классического стиля существуют определенные законы, которые нельзя нарушать (запрещение параллельных квинт и октав при гармонизации, разрешение интервалов и др.) и которые могут быть учтены при создании рассматриваемого алгоритма.

Мышление человека при сочинении музыки можно рассматривать как своеобразную управляющую систему, и в силу недостаточного изучения функционирования этой управляющей системы данный алгоритм, учитывающий лишь небольшое число общих положений процесса, является математическим экспериментом для изучения самого процесса создания музыки, а также для выяснения логических возможностей машины. При реализации алгоритма на машине выявляются и другие закономерности рассматриваемого процесса, которые можно использовать при усовершенствовании алгоритма.

Настоящая работа посвящена описанию алгоритма, имитирующего процесс сочинения одноголосной инструментальной музыкальной пьесы. В качестве иллюстрации приводится пьеса, сочиненная машиной «Урал» по программе, реализующей описываемый алгоритм (см. ниже).

§ 1. В соответствии с общими принципами строения музыкального произведения алгоритм предусматривает следующие положения:

1) Пьеса представляет собой трехчастную музыкальную форму АВА как наиболее распространенную структуру инструментального произведения. А и В контрастны по музыке. Подробнее о структуре пьесы будет сказано в § 2.

2) Каждая фраза пьесы кончается на одной из трех основных ступеней звукоряда (I, III, V) ( $A_{77}$ ) \*.

3) Не допускаются следующие подряд в одном (восходящем или нисходящем) движении два широких интервала мелодии (например, квинта и секста) ( $p_{73}$ ).

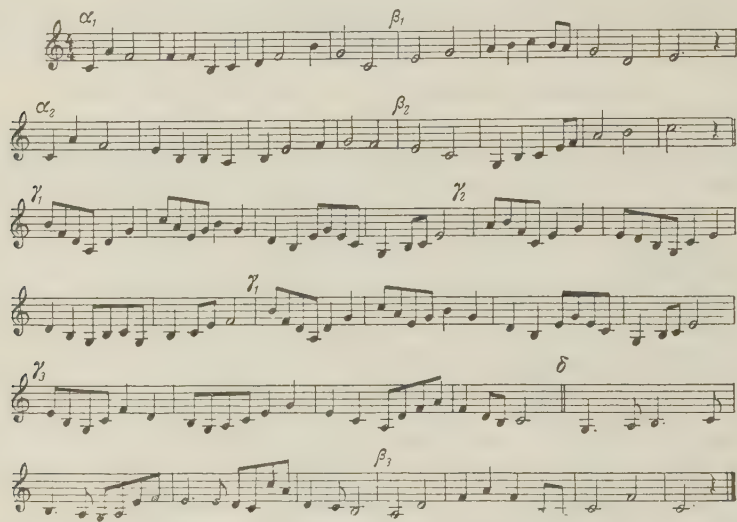
4) Число нот, следующих подряд в одном движении (восходящем или нисходящем), не превышает шести ( $A_{70}$ ).

5) Диапазон высоты ограничен двумя с половиной октавами ( $p_{72}$ ).

\* В скобках здесь и далее указан оператор приведенной в § 3 логической схемы\* реализующий данное положение.

6) Синкопы через тактовую черту допускаются лишь с пульта управления машины ( $p_{4i}$ ).

7) В мелодии большее число нот идет подряд в одном движении при менее широких интервалах между ними, т. е. имеем более плавный мелодический рисунок с более редкой сменой направления движения. И наоборот, меньше нот идет подряд в одном движении при широких интервалах между ними, т. е. при больших скачках мелодического рисунка — более частая смена направления движения. Это положение реализует группа операторов  $A_{70} \div p_{73}$ , представляющих собой саморегулирующую систему, и другие (см. описание логической схемы § 3).



Согласно алгоритму мелодия пьесы получается следующим образом. Длительности нот, интервалы\* и число нот, идущих подряд в одном движении, выбираются с помощью случайных чисел ( $A_{45}$ ). Выбор этот подчинен изложенным выше правилам. Процесс получения такой мелодии имитирует процесс сочинения мелодии человеком.

§ 2 Получающаяся одноголосная музыкальная пьеса имеет трехчастную форму АВА со следующей структурой

$$\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\delta\beta_3 \quad (*)$$

Сочетание  $\alpha_1\beta_1$  (а также  $\alpha_2\beta_2$ ,  $\gamma_1\gamma_i$  ( $i = 2, 3$ ) или  $\delta\beta_3$ ) назовем периодом. Период делится на два предложения  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  и т. д. Предложение состоит из 4 тактов.

Здесь различные буквы (независимо от индекса) определяют различный ритмический и мелодический характер соответствующего предложения, причем характер предложений  $\alpha$  и  $\beta$  сходен по ритму и мелодии, а  $\gamma$  — контрастен по отношению к  $\alpha$  и  $\beta$  (в соответствии с формой АВА). Одна и та же буква независимо от индекса определяет один и тот же ритмический рисунок и мелодический характер предложения. Индексы же при одной и той же букве определяют различные варианты мелодии. Программа предусматривает четыре различных характера предложений как по ритму, так и по мелодии. Например,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  — тождественные по ритму предложения одного и того же мелодического характера, отличающиеся лишь мелодическим рисунком (см. нотный пример).

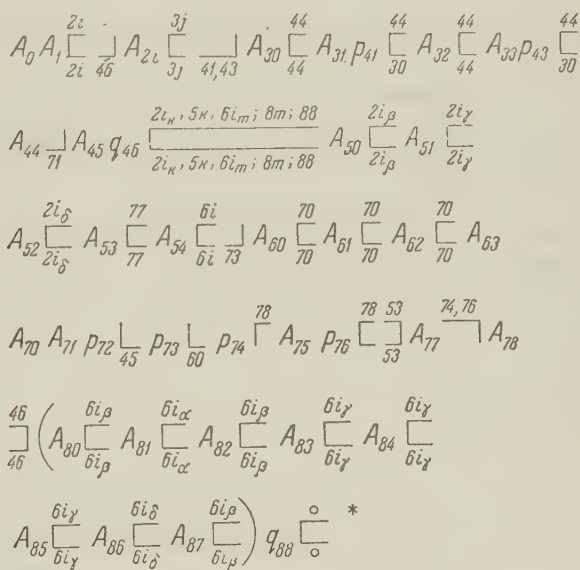
\* Высота  $W_k$   $k$ -й ноты образуется по формуле  $W_k = W_{k-1} + \varphi_k$ , где  $\varphi_k$  — интервал, взятый со своим знаком (+ восходящее движение, — нисходящее).

Описываемый процесс делится на два этапа: I — выбор ритма пьесы (выбор ритмического рисунка для  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ); II — мелодическая обработка ритма в соответствии с (\*) и печать мелодии в закодированном виде.

Программа, составленная в соответствии с логической схемой § 3 для машины «Урал», занимает около  $\frac{2}{3}$  оперативного накопителя. Сочинение и выдача на печать пьесы производится за 2—2,5 мин.

Записывается пьеса в до мажоре в диапазоне от фа малой октавы до 3-й октавы ( $p_{72}$ ). Задание размера ( $\frac{3}{4}$  или  $\frac{4}{4}$ ) производится с пульта управления.

### § 3. Логическая схема



Описание логической схемы.  $A_0$  — формирование программы в зависимости от размера  $\frac{3}{4}$  или  $\frac{4}{4}$ .

$A_1$  — случайный (или заданный с пульта) выбор для  $\alpha$  характера ритмического рисунка, зависящего от номера  $i$  (в нашем случае  $i = 0, 1, 2, 3$ ).

$A_{2i}$  — выбор  $j$ -го ритмического сочетания, где  $j = 0, 1, 2, 3$  соответствует сочетаниям  $\underline{.j.}, \underline{.j.}, \underline{.j.}, \underline{.j.}$ , допустимым в программе.

$A_3/p_{4j}$  — устранение синкоп при  $j = 1$  и 3. При синкопе — передача управления на  $A_{30}$ . В конце предложения засылка в  $q_{46}$  безусловного перехода.

$A_{44}$  — запись ритмического сочетания

$A_{45}$  — датчик случайных чисел.

$q_{46}$  — оператор безусловной передачи управления (БП). В конце ритмического предложения БП на  $A_{5k}$ , в конце мелодического предложения БП на  $A_{8m}$ . Внутри предложения БП на  $A_{2i_k}$ ,  $A_{6i_m}$ . Здесь  $i_k$  и  $i_m$  принимают (в зависимости от  $k = 0, 1, 2, 3$  и  $m = 0, 1, \dots, 7$ ) одно из значений  $i = 0, 1, 2, 3$ .

$A_{50}, 51, 52$  — подготовка программы для ритмической обработки предложений  $\beta, \gamma, \delta$  соответственно.

$A_{53}$  — подготовка для получения мелодии  $\alpha_1$  по ритму  $\alpha$ .

\* Скобка  $\begin{array}{c} 46 \\ \square \\ 46 \end{array}$  относится к каждому из операторов, находящихся внутри круглых скобок.

$A_{54}$  — случайный (или заданный с пульта) выбор для  $\alpha$  характера мелодического рисунка (зависящего от  $i = 0, 1, 2, 3$ ).

$A_{6i}$  — выбор интервала для очередной ноты.

$A_{70, 71}$  — формирование знака интервала, получение высоты очередной ноты. Выбор числа нот, идущих подряд в одном движении (восходящем или нисходящем).

$p_{72}$  — ограничитель диапазона высоты (между фа малой октавы и до 3-й октавы). При невыполнении условия — передача управления на получение другого интервала.

$p_{73}$  — исключение идущих подряд в одном движении широких интервалов путем передачи управления на получение менее широкого интервала.

$p_{74}$  — проверка конца предложения. Внутри предложения — печать ноты ( $A_{78}$ ).

$A_{75}$  — в конце предложения — засылка БП к  $A_{8m}$  в  $q_{46}$ .

$p_{76}, A_{77}$  — проба конца периода и присвоение конечной ноте периода I, III или V ступени. Если имеем не конец периода (а конец предложения), то переход к  $A_{78}$ .

$A_{78}$  — печать ноты (в закодированном виде).

$A_{8m}$  ( $m = 0, 1, 2, \dots, 7$ ) — подготовка программы для мелодической обработки следующего за  $\alpha_1$  предложения (\*).

$q_{88}$  — останов, либо (путем управления с пульта) автоматический переход к началу программы ( $A_0$ ) без останова.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет

Поступило  
29 I 1960



КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Р. И. ПОДЛОВЧЕНКО

О СИСТЕМЕ ПОНЯТИЙ ПРОГРАММИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. И. Бергом 26 II 1960)

Задача анализа логических схем, возникающих при составлении программ, привела к введению понятия: оператор, логическое условие, операторная последовательность <sup>(1-8)</sup>.

В данной статье рассматривается один из возможных способов определения этих понятий и устанавливаются некоторые соотношения между операторными последовательностями на базе их функционирования.

1. Назовем памятью некоторое конечное множество  $H$ ; пусть число элементов памяти, называемых в дальнейшем ячейками, равно  $N$ . Перенумеруем элементы памяти в каком-либо порядке:  $H = \{h_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ .

2. Пусть  $G = \{x\}$  — другое конечное множество.  $N$ -мерный вектор  $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ , все компоненты которого принадлежат множеству  $G$ , назовем состоянием памяти  $H$ . Компоненту  $x_i$  вектора  $X$  будем называть состоянием ячейки  $h_i$  при состоянии памяти  $X$ . Множество всевозможных состояний памяти обозначим через  $Y$ .

3. Отображение

$$\tilde{X} = A(X)$$

множества  $Y_A \subseteq Y$  на множество  $\tilde{Y}_A \subseteq Y$  назовем оператором, а множества  $Y_A$  и  $\tilde{Y}_A$  — соответственно областью определения и областью значений оператора  $A$ . Рассмотрим операторы  $A_1$  и  $A_2$ , для которых пересечение  $\tilde{Y}_{A_1} \cap Y_{A_2}$  не пусто; пусть подмножество  $Y_{A_1}^* \subseteq Y_{A_1}$  переводится оператором  $A_1$  в это пересечение. Тогда оператор

$$A_1 \cdot A_2 \equiv A_2(A_1(X)), \quad X \in Y_{A_1}^*,$$

назовем произведением оператора  $A_1$  на оператор  $A_2$ . Легко видеть что в общем случае операторы  $A_1$  и  $A_2$  не перестановочны.

4. Пусть  $p(X)$  — некоторый двузначный предикат, определенный на всем множестве  $Y$ . Пару  $(p(X), l)$ , где  $l$  в общем случае произвольное, но для данной пары фиксированное натуральное число, назовем логическим условием. Логические условия  $(p_1(X), l_1)$  и  $(p_2(X), l_2)$  назовем равными, если  $p_1(X) \equiv p_2(X)$ ,  $l_1 = l_2$ .

5. Обозначим через  $V$  некоторое множество, состоящее из операторов и логических условий. Элемент множества  $V$  будем называть термом. Два терма считаются равными, если оба суть равные между собой операторы или равные логические условия. Функцию  $B(X)$ , переводящую множество состояний памяти  $Y$  в некоторое подмножество  $V_B \subseteq V$ , назовем выбирающей.

6. Назовем операторной такую последовательность

$$M = B^{k+1}, B^{k+2}, \dots, B^{k+n},$$

$i$ -й элемент  $B^{k+i}$  который есть некоторая выбирающая функция  $B^{k+i}(X)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Рассмотрим пару  $(X_0, k+i)$ , где  $X_0$  — произвольный элемент  $Y$ , а  $1 \leq i \leq n$ . Пару  $(X_0, k+i)$  назовем  $M$ -согласованной, если состояние памяти  $X_0$  принадлежит области определения терма  $B^{k+i}(X_0)$ .

$M$ -согласованную пару  $(X_0, k+i)$  назовем конечной, если выполняется одно из следующих условий:

- а)  $i = n$ ,  $B^{k+n}(X_0)$  — оператор;
- б)  $i = n$ ,  $B^{k+n}(X_0) = (p_{x_0}^n(X), l_{x_0}^n)$ ,  $p_{x_0}^n(X_0) = 1$ ;
- в)  $1 \leq i \leq n$ ,  $B^{k+i}(X_0) = (p_{x_0}^i(X), l_{x_0}^i)$ ,  $p_{x_0}^i(X_0) = 0$ ,  $l_{x_0}^i \neq k+1, \dots, k+n$ ;
- г)  $1 \leq i \leq n$ ,  $B^{k+i}(X_0) = (p_{x_0}^i(X), l_{x_0}^i)$ ,  $p_{x_0}^i(X) \equiv 0$ ,  $l_{x_0}^i = k+i$ .

7. Последовательности  $M$  сопоставим функцию  $\theta_M$ , которая произвольной  $M$ -согласованной паре  $(X_0, k+i)$  ставит в соответствие пару  $(\tilde{X}_0, \tilde{l})$ , определяемую из условий:

- а) если  $B^{k+i}(X_0) + A_{x_0}^i(X)$ , то  $\tilde{X}_0 = A_{x_0}^i(X_0)$ ,  $\tilde{l} = k+i+1$ ;
- б) если  $B^{k+i}(X_0) = (p_{x_0}^i(X), l_{x_0}^i)$ , то  $\tilde{X}_0 = X_0$ ,

$$\tilde{l} = \begin{cases} k+i+1, & \text{если } p_{x_0}^i(X_0) = 1; \\ l_{x_0}^i, & \text{если } p_{x_0}^i(X_0) = 0. \end{cases}$$

Рассмотрим пару  $(X, k+1)$ , содержащую число  $k+1$ . Построим последовательность  $L_M(X)$ , первым элементом которой является пара  $(X, k+1)$ , затем, начиная со второго, каждый последующий элемент получен из предыдущего применением к нему функции  $\theta_M$ , и так до тех пор, пока не приходим к паре, не являющейся  $M$ -согласованной. Состояние памяти  $X \in Y$  назовем допустимым для последовательности  $M$ , если  $L_M(X)$  содержит хотя бы одну конечную пару. Пусть множество  $Y_M \subseteq Y$  состоит из всех допустимых для  $M$  состояний памяти.

Обозначим через  $T_M$  правило, по которому каждому состоянию памяти  $X_1 \in Y_M$  ставятся в соответствие: последовательность  $M$ -согласованных пар  $\mathcal{L}_M(X_1)$ , состояние памяти  $R_M(X_1)$  и число  $l_M(X_1)$ , определяемые следующим образом. Последовательность  $\mathcal{L}_M(X_1)$  представляет собой такой отрезок последовательности  $L_M(X)$ , который начинается исходной парой  $(X_1, k+1)$  и заканчивается первой по порядку конечной парой, принадлежащей  $L_M(X)$ . Пусть

$$\mathcal{L}_M(X_1) = (X_1, k+1), (X_2, l_2), \dots, (X_m, l_m);$$

тогда состояние  $R_M(X_1)$  и число  $l_M(X_1)$  удовлетворяют равенству

$$(R_M(X_1), l_M(X_1)) = \theta_M(X_m, l_m).$$

Оператор  $R_M(X)$  с областью определения  $Y_M$  назовем произведением операторов и логических условий последовательности  $M$ .

8.  $M$ -согласованную пару  $(X_0, l)$  назовем операторной, если терм  $B^l(X_0)$  есть оператор. Для произвольного состояния памяти  $X \in Y_M$  условимся обозначать через  $\mathcal{L}_M^*(X)$  такую последовательность  $\mathcal{L}_M(X)$ , которая состоит из всех операторных пар последней.

Рассмотрим операторные последовательности

$$M_1 = B_1^{k'+1}, B_1^{k'+2}, \dots, B_1^{k'+n'};$$

$$M_2 = B_2^{k'+1}, B_2^{k'+2}, \dots, B_2^{k'+n''},$$

для которых множества допустимых состояний суть  $X_{M_1}$  и  $Y_{M_2}$  соответственно. Фиксируем некоторый вектор ячеек  $\tilde{H}$ .

Для состояний памяти  $X' \in Y_{M_1}$  и  $X'' \in Y_{M_2}$  построим последовательности

$$\mathcal{L}_{M_1}^*(X') = (X'_1, l'_1), (X'_2, l'_2), \dots, (X'_{m'}, l'_{m'});$$

$$\mathcal{L}_{M_2}^*(X'') = (Y''_1, l''_1), (X''_2, l''_2), \dots, (X''_{m''}, l''_{m''}).$$

Будем пользоваться записью

$$\mathcal{L}_{M_2}^*(X'') \supseteq \mathcal{L}_{M_1}^*(X') [\tilde{H}],$$

если последовательность  $\mathcal{L}_{M_2}^*(X'')$  содержит в себе такую последовательность

$$(X''_{s_1}, l''_{s_1}), (X''_{s_2}, l''_{s_2}), \dots, (X''_{s_{m'}}, l''_{s_{m'}}),$$

которая удовлетворяет условиям:

$$a) B_{s_i}^{l''_{s_i}}(X''_{s_i}) = B_i^{l'_i}(X'_i), i = 1, 2, \dots, m';$$

$$б) X''_{s_i}[\tilde{H}] = X'_i[\tilde{H}], i = 1, 2, \dots, m'.$$

Здесь, полагая, что  $\tilde{H} = (h^{(1)}, h^{(2)}, \dots, h^{(\rho)})$ , а  $X$  — произвольное состояние памяти, через  $X[\tilde{H}]$  обозначен такой  $\rho$ -мерный вектор,  $i$ -я компонента, которого есть состояние ячейки  $h^{(i)}$  при состоянии памяти  $X$  ( $i = 1, 2, \dots, \rho$ ).

Состояние памяти  $X'' \in Y_{M_2}$  назовем  $M$ -сопряженным состоянию  $X'$  на множестве ячеек  $\tilde{H}$ , если справедливы утверждения:

$$a) \mathcal{L}_{M_2}^*(X'') \supseteq \mathcal{L}_{M_1}^*(X') [\tilde{H}];$$

$$б) R_{M_2}(X'')[\tilde{H}] = R_{M_1}(X')[\tilde{H}];$$

в) числа  $l_{M_2}(X'')$  и  $l_{M_1}(X')$  одновременно либо принадлежат, либо не принадлежат сегментам  $[k'' + 1, k'' + n'']$  и  $[k' + 1, k' + n']$  соответственно.

Если для каждого состояния памяти  $X' \in Y_{M_1} \subseteq Y_{M_1}$  в множестве  $Y_{M_2}$  найдется хотя бы одно состояние  $X''$ , являющееся  $M_1$ -сопряженным состоянию  $X$  на  $\tilde{H}$ , то, по определению, на множествах  $\tilde{H}$  и  $Y_{M_1}^*$  операторная последовательность  $M_2$  включает в себя последовательность  $M_1$ . Будем это записывать в виде:

$$M_2 \xrightarrow{\tilde{H}} M_1[Y_{M_1}^*].$$

Если последовательность  $M_1$  с множеством  $Y_{M_1}^*$  допустимых состояний памяти служит схемой счета для решения некоторой задачи  $Q$ , то при специальном выборе множества  $\tilde{H}$  операторная последовательность  $M_2$ , удовлетворяющая условию

$$M_2 \xrightarrow{\tilde{H}} M_1[Y_{M_1}^*],$$

является схемой программы задачи  $Q$ . Поэтому заслуживают интереса такие преобразования последовательности  $M_2$ , относительно которых свойство включения операторной последовательности  $M_1$  на множествах  $Y_{M_1}^*$  и  $\tilde{H}$  является инвариантным.

Некоторая система таких преобразований построена; к ним принадлежат преобразования схем программ, связанные с заменой одной системы параметров другой системой параметров, а также преобразования, основанные на отображении некоторого подмножества памяти на другое. Иллюстрацией эффективности последних является случай преобразования схемы программы, построенной для умножения матриц произвольного вида, в схему программы для умножения симметрических матриц; при этом задание

симметрической матрицы ограничивается информацией об ее элементах, стоящих, например, на главной диагонали и выше ее. Этот и другие примеры преобразований схем программ рассмотрены в работах (<sup>4</sup>, <sup>9</sup>).

Поступило  
13 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Л я п у н о в, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 1, 1958, стр. 46.    <sup>2</sup> Ю. И. Я н о в, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 1, 1958, стр. 75.    <sup>3</sup> Р. И. П о д л о в ч е н к о, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 1, 1958, стр. 129.    <sup>4</sup> Р. И. П о д л о в ч е н к о, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 3, 1960, стр. 123.    <sup>5</sup> А. А. Л я п у н о в, Радиофизика, 1, в. 1, 106 (1958).    <sup>6</sup> Ю. И. Я н о в, Радиофизика, 1, в. 1 (1958).    <sup>7</sup> А. А. Л я п у н о в, Сборн. Математика в СССР за 40 лет, 1, 1959, стр. 857.    <sup>8</sup> А. П. Е р ш о в, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 3, 1960, стр. 5.    <sup>9</sup> Н. Г. А р с е н т ь е в а, Сборн. Проблемы кибернетики, в. 4, 1960, стр. 59.



КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Г. Г. СТЕЦЮРА

НОВЫЙ ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ ЗАПОМИНАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 24 II 1960)

В работе предлагается принцип построения запоминающего устройства параллельного действия, позволяющего быстро находить информацию, записанную в нем, когда указывается не место хранения ее, а произвольная часть самой информации, выступающая в качестве отличительного признака для поиска.

Пусть имеется массив памяти, который разбит на отдельные равные единицы информации  $y_i$ , для представления каждой из которых отводится множество  $U_m$  двоичных разрядов. Задание каждого конкретного  $y_i$  равносильно определению подмножества  $Y_i$  в  $U_m$ , содержащего те двоичные разряды, которые в заданном  $y_i$  несут двоичную единицу.

Первая поисковая задача, которую предстоит решить, заключается в следующем. Найти среди множества  $y_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , те  $y_j$ , которые совпадают с вопросом  $x$ .

Пусть наряду с  $y_i$  хранятся  $\bar{y}_i$  — информация, записанная в обратном коде ( $Y_i \cup \bar{Y}_i = U_m$ ); наряду с вопросом  $x$  зададимся  $\bar{x}$  ( $X \cup \bar{X} = U_m$ ). Для осуществления поиска выполнимы следующие операции:

1. Образует  $\bar{X} \cap Y_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , и отберем те  $y_k$  и соответствующие им  $\bar{y}_k$ , для которых  $\bar{X} \cap Y_k = 0$ , т. е.

$$Y_k \subseteq X. \quad (A)$$

2. Для отобранной информации образуем  $X \cap \bar{Y}_k$  и отберем те  $\bar{y}_j$  и соответствующие им  $y_j$ , для которых  $X \cap \bar{Y}_j = 0$ , т. е.  $\bar{Y}_j \subseteq \bar{X}$  или

$$Y_j \supseteq X. \quad (B)$$

Отобранные  $y_j$  удовлетворяют (A) и (B), следовательно  $y_j = x$ , т. е. необходимая информация найдена.

Введем теперь в рассмотрение безразличные символы такие, что  $X \cap \bar{Y}_i \equiv 0$ ;  $\bar{X} \cap Y_i \equiv 0$ , если вопрос состоит из безразличных символов. Для такого вопроса все разряды в  $x$  и  $\bar{x}$  равны нулю. Теперь можно расширить задачу и искать те  $y_j$ , которые содержат в себе вопрос  $x$ . Для этого той части  $y_i$ , которая для поиска несущественна, будем ставить в соответствие в вопросе  $x$  безразличные символы. Если место существенной для вопроса части  $y_i$  неизвестно, то необходимо проводить поиск для последовательности вопросов, которая достаточна для проверки всего  $y_i$ .

Запоминающее устройство (З. У.), в котором реализуется описанный принцип поиска, может быть выполнено следующим образом. Каждая

пара  $(y_i; \bar{y}_i)$  записывается на отдельном носителе информации (Н. И.), который имеет один выход и число входов, равное удвоенному числу разрядов в  $U_m$  (так как хранятся  $y_i$  и  $\bar{y}_i$ ) так, что каждому разряду в  $y_i$  и  $\bar{y}_i$  соответствует свой вход. Информация на Н. И. записывается установлением связи между входом и выходом, если в данном разряде в  $y_i$  стоит 1, и разрывом связи, если в данном разряде в  $y_i$  стоит 0. Носители информации, соответствующие различным  $(y_i; \bar{y}_i)$ , объединяются вместе по входам так, что соединяются все первые входы  $y_i$ , все первые входы  $\bar{y}_i$ , все вторые входы  $y_i$ , все вторые входы  $\bar{y}_i$  и т. д. Таким образом, имеем  $1, 2, \dots, m$  общих входов  $y_i$ -х и  $1', 2', \dots, m'$  общих входов  $\bar{y}_i$ -х. Задание вопроса осуществляется подачей сигналов на входы массива носителей информации. Сигнал подается, если в вопросе данному входу соответствует 1, и не подается, если соответствует 0. На входы  $1, 2, \dots, m$ , которые соответствуют месту хранения  $y_i$  на носителях информации, подаются сигналы, соответствующие  $\bar{x}$ , на входы  $1', 2', \dots, m'$ , которые соответствуют месту хранения  $\bar{y}_i$  на Н. И., подаются сигналы, соответствующие  $x$ . Н. И. должны обладать таким свойством, что сигнал, поступивший на вход Н. И., связанный с выходом, появляется на выходе. Тогда очевидно, что при подаче на выходы массива Н. И. одновременно сигналов от  $x$  и  $\bar{x}$ , не появятся сигналы только на входе тех Н. И., информация на которых удовлетворяет условиям (А) и (В), так как только в этом случае все сигналы вопроса попадут на разорванные связи и не поступят на выход. Следовательно, невозбужденные выходы сразу укажут места хранения искомой информации, и она может быть теперь легко извлечена. Если связи симметричны, то для считывания найденной информации надо запомнить невозбужденные выходы и подавать на них последовательно сигнал считывания, тогда на входе массива информации будут появляться сигналы, отображающие всю информацию из считываемого в данный момент  $(y_i; \bar{y}_i)$ . (Несимметричные связи также могут быть легко использованы.)

Из описанной логики поиска ясно, что связи на Н. И. не должны разрушаться при попадании на них сигнала вопроса. Этому требованию удовлетворяют, например, трансфлюксоры, которые можно использовать для создания оперативных З. У. описываемого типа; связь может быть также выполнена при помощи емкостей, ферритовых торков с пропущенной через них обмоткой считывания при наличии связи и не пропущенной при отсутствии связи, если не предполагается оперативность устройства.

При поиске могут встретиться два основных случая:

1. Только одно  $y_i$  отвечает вопросу. Тогда будет иметься только один невозбужденный выход Н. И. В этом случае достаточно на выходе каждого Н. И. иметь инвертор, который после необходимой задержки может подавать сигнал на соединенный с ним Н. И. Приведем два примера, иллюстрирующих этот случай поиска.

1) Все  $y_i$  разделены на две части  $y'_i$  и  $y''_i$ . Каждому  $y'_i$  соответствует свой номер, записанный в  $y''_i$ . Задается номер, необходимо считать информацию  $y'_i$ , соответствующую этому номеру. Частный случай этого вида поиска соответствует работе обычного параллельного адресного З. У.

2) Массив З. У. представляет собой словарь. Каждое  $y_i$  состоит из слова  $A$  и его перевода. Места слов  $A$  в  $y_i$  известны. Необходимо по заданному слову найти его перевод. В этом случае ответ также однозначен и время поиска не зависит от объема словаря.

2. Несколько  $y_j$  одновременно отвечают вопросу. В этом случае для считывания всей найденной информации необходим последовательный просмотр выходов Н. И. Если отыскивать  $y_j$ , содержащие информацию вопроса на заранее известном месте, то экономия во времени по сравнению с последовательным просмотром всей информации может быть получена только за счет последовательно-параллельного просмотра выходов Н. И., который осуществить неизмеримо проще, чем последовательно-параллельный просмотр  $y_i$ . Совершенно иной результат получается, когда место расположения в  $y_i$  информации, отвечающей вопросу, неизвестно. Например, требуется найти  $y_j$ , в которых содержатся  $x_1 \wedge x_2 \wedge \dots \wedge x_k$ , причем место расположения каждого  $x_j$  в  $y_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , произвольно. В этом случае инверторы на выходах Н. И. необходимо заменить более сложными логическими устройствами, которые должны выделять  $y_j$ , отвечающие условиям вопроса. Поиск информации при этом может совершаться значительно быстрее, чем при последовательном просмотре, так как сложный поиск производится одновременно во всем массиве информации, а последовательный поиск отметок о нахождении информации производится один раз и составляет обычно ничтожно малую часть от всего поиска.

Для того чтобы проиллюстрировать возможности предлагаемого З. У., приведем решение задачи о поиске  $y_j$ , содержащих числовой параметр в заданном диапазоне. Для простоты будем считать, что расположение параметра во всех  $y_j$  одно и то же и нам известно заранее. Пусть для представления параметра используется десятичная система со следующим способом кодировки. Для представления десятичной цифры отводится 9 двоичных разрядов. Для каждой цифры в них будем вносить столько единиц, каково значение представляемой цифры: для 4 — 000001111, для 5 — 000011111 и т. д. Этот код позволяет наиболее просто отделить цифры большие или равные данной от цифр меньших или равных данной. Для нахождения  $y_j$ , в которых параметр в заданном разряде содержит цифру, большую данной  $z$  или равную ей, можно воспользоваться критерием

$$Z \cap \bar{Y}_i = 0.$$

На  $y_i$  при этом подается безразличный код. Для нахождения  $y_i$ , в которых параметр в заданном разряде содержит цифру, меньшую данной  $z$  или равную ей, можно воспользоваться критерием

$$\bar{Z} \cap Y_i = 0.$$

На  $\bar{y}_i$  при этом подается безразличный код. В обоих случаях  $z$  подается на место расположения заданного разряда параметра в  $y_i$ . Ясно, что выполнение обоих условий выделит  $y_j$ , содержащие параметр, в котором в заданном разряде стоит точно цифра  $z$ . Можно одновременно находить  $y_i$ , параметр в которых в данном разряде содержит цифру, большую или равную одной из заданных цифр  $z_1$  и меньшую или равную другой из заданных цифр  $z_2$ . Для этого выбираются  $y_i$ , удовлетворяющие условиям

$$Z_1 \cap \bar{Y}_i = 0; \quad \bar{Z}_2 \cap Y_i = 0.$$

Используя эти возможности, поиск  $y_j$  с параметром, лежащим в заданном диапазоне, можно осуществить очень быстро, что иллюстрируется следующим примером. Найти документы, содержащие параметр, лежащий в диапазоне от +25 до +73. Для этого отбираются  $y_j$ , удовлетворяющие

следующим вопросам, подаваемым на место расположения параметра в  $(y_i; \bar{y}_i)$ .

Вопрос $x$ , поступает на $\bar{y}_i$		Вопрос $\bar{x}$ поступает на $y_i$		Результат поиска
десятки	единицы	десятки	единицы	
001111111	000000000	110000000	111111000	от 73 по 70
000000111	000000000	111000000	000000000	от 69 по 30
000000011	000011111	111111100	000000000	от 29 по 25

Можно показать, что для отыскания  $y_i$ , содержащих параметр в диапазоне с  $N$  разрядными десятичными границами, требуется поиск не более чем для  $2N$  вопросов приведенного в примере вида.

Поступило  
24 II 1960



Б. Л. ЛИВШИЦ

# ОБ УСКОРЕННОМ «УТОЧНЕНИИ» КОРНЕЙ ВЕКОВЫХ УРАВНЕНИЙ» ПО МЕТОДУ МАЯНЦА

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 4 III 1959)

По методу Маянца <sup>(1)</sup> корни  $\lambda$  векового уравнения

$$|W - \lambda K| = 0, \quad (1)$$

где

$$W = \|w_{ij}\|_n^2, \quad K = \|k_{ij}\|_n^2,$$

и соответствующие им решения

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

системы однородных линейных уравнений

$$(W - \lambda K) X = 0 \quad (2)$$

получаются как пределы сходящихся последовательностей  $\{\lambda_{(s)}\}$  и  $\{X_{(s)}\}$ , образующихся при итерации с помощью соотношений

$$\lambda_{(1)} = \lambda_0; \quad (3)$$

$$X'_{(s)} = -B_{(s)}^{-1} V_{(s)}; \quad (4)$$

$$\lambda_{(s+1)} = \frac{w_{11} + V'_{(s)} X'_{(s)} - \lambda_{(s)} [V'_{(s)} (\partial X' / \partial \lambda)_{(s)} - K'_1 X'_{(s)}]}{k_{11} - [V'_{(s)} (\partial X' / \partial \lambda)_{(s)} - K'_1 X'_{(s)}]}, \quad (5)$$

где  $B_{(s)} = \| \lambda' - \lambda_{(s)} K' - \lambda_{(s)} K' \|$  — матрица  $(n-1)$ -го порядка с элементами  $b_{ij} = w_{ij} - \lambda_{(s)} k_{ij}$  ( $i, j \neq 1$ );

$$X'_{(s)} = \begin{pmatrix} x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad X_{(s)} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ X'_{(s)} \end{pmatrix};$$

$$V_{(s)} = W_1 - \lambda_{(s)} K_1, \quad W_1 = \begin{pmatrix} w_{21} \\ w_{31} \\ \vdots \\ w_{n1} \end{pmatrix}, \quad K_1 = \begin{pmatrix} k_{21} \\ k_{31} \\ \vdots \\ k_{n1} \end{pmatrix};$$

$$V'_{(s)} = W'_1 - \lambda_{(s)} K'_1, \quad W'_1 = \|w_{12}, w_{13}, \dots, w_{1n}\|, \quad K'_1 = \|k_{12}, k_{13}, \dots, k_{1n}\|.$$

Если  $\lambda_{(q)} = \frac{w_{11} + V_{(q)} X'_{(q)}}{k_{11}}$ , то (с точностью расчета) истинный корень векового уравнения <sup>(1)</sup>

$$\lambda_{(\infty)} = \lambda_{(q)}$$

и соответствующее ему решение системы (2)

$$X_{(\infty)} = X_{(q)}.$$

В настоящей статье показано, что в расчетной схеме Маянца (1) на любой ступени итерации  $s = s_0$  можно построить степенной ряд

$$X'_{(t)} = X'_{(s_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n X'}{\partial \lambda^n} \right)_{(s_0)} (\lambda_{(t)} - \lambda_{(s_0)})^n \quad (6)$$

для функции  $X'_{(t)}$ , определяемой соотношением (4), и с помощью этого ряда, если он абсолютно сходится, ускорить реализацию итеративного процесса.

Действительно, из (4) вытекает, что

$$\left( \frac{\partial^n X'}{\partial \lambda^n} \right)_{(s_0)} = n! (B_{(s_0)}^{-1} K')^{n-1} B_{(s_0)}^{-1} (K' X'_{(s_0)} + K_1). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), получаем

$$X'_{(t)} = X'_{(s_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} (B_{(s_0)}^{-1} K')^{n-1} B_{(s_0)}^{-1} (K' X'_{(s_0)} + K_1) (\lambda_{(t)} - \lambda_{(s_0)})^n. \quad (8)$$

Коэффициенты ряда (8)  $A_n$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) удовлетворяют рекуррентному соотношению

$$A_n = B_{(s_0)}^{-1} K' A_{n-1} \quad \text{при} \quad A_1 = B_{(s_0)}^{-1} (K' X'_{(s_0)} + K_1), \quad (9)$$

из которого следует, что  $A_n$  можно последовательно вычислить на  $s_0$ -й ступени итерации, производя дополнительные «свертки» и построения решения «горкой» (1) для столбцов свободных членов  $K' A_1, K' A_2, \dots$ . Если ряд (8) абсолютно сходится, то он удовлетворяет соотношению \*

$$B_{(t)} X'_{(t)} = -V_{(t)}$$

и поэтому может быть использован для приближения к  $X'_{(\infty)}$ . Действительно, из абсолютной сходимости ряда (8) вытекает абсолютная сходимость ряда

$$\left( \frac{\partial X'}{\partial \lambda} \right)_{(t)} = \sum_{n=1}^{\infty} n (B_{(s_0)}^{-1} K')^{n-1} B_{(s_0)}^{-1} (K' X'_{(s_0)} + K_1) (\lambda_{(t)} - \lambda_{(s_0)})^{n-1}. \quad (10)$$

Ряды (8) и (10) позволяют найти  $\lambda_{(t+1)}$  из (5). Те же ряды (8) и (10) приводят к  $X'_{(t+1)}$  и  $(\partial X' / \partial \lambda)_{(t+1)}$ , после чего опять из (5) определяется  $\lambda_{(t+2)}$  и т. д.

Наряду с (2) указанным методом можно решить систему (11) для транспонированных матриц  $\tilde{W}$  и  $\tilde{K}$ :

$$(\tilde{W} - \lambda_{(\infty)} \tilde{K}) P = 0, \quad (11)$$

где  $P = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{bmatrix}$ , причем, если  $p_1 = 1$  и  $P' = \begin{bmatrix} p_2 \\ p_3 \\ \vdots \\ p_n \end{bmatrix}$ , то

$$P'_{(s)} = -\tilde{B}_{(s)}^{-1} \tilde{V}'_{(s)}. \quad (12)$$

Как показано в работе (2), решение (12) системы  $\tilde{B}_{(s)}^{-1} P'_{(s)} = -\tilde{V}'_{(s)}$  легко получить в той же расчетной схеме, если построено решение (4)

\* В чем легко убедиться, подставляя в левую часть данного равенства (8) и (15).

Таблица 1

IV (Вычисления, относящиеся к решению системы (11) (2))

$$W_4 \quad -X'(s_0) \quad -B(s_0)^{-1} X'(s_0) \quad -B(s_0)^{-2} X'(s_0) \quad -B(s_0)^{-3} X'(s_0)$$

$$\Delta(s_0) = 0,400; \widetilde{W}_1; -0,782 \quad -0,276$$

0,9671; 1,034	-0,282	-0,374	-0,134	-0,389	0,062	-0,523	0,290	0,839	-0,134	1,126
*	-0,273	-0,362	-0,130	-0,376	0,060	-0,506	$\begin{bmatrix} 0,782 \\ 0,632 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,280 \\ -0,718 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,811 \\ 1,213 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,130 \\ -1,612 \end{bmatrix}$
-0,779	-0,561	-0,365	0,836	-0,950	1,606	-2,136				

II

0,255	-0,843	-0,739	0,702	-1,339	1,668	-2,659				
-------	--------	--------	-------	--------	-------	--------	--	--	--	--

I

-1,2920	-0,774	0,836	0,735	-1,243	-1,653	-2,530	$\begin{bmatrix} 0,489 \\ -0,556 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,939 \\ -1,248 \end{bmatrix}$		
---------	--------	-------	-------	--------	--------	--------	---	---	--	--

I

$\Delta(s_0+1) = 0,224; X'(s_0);$	0,134	0,126				0,126	0,280	-0,632	$P'(s_0)$	
$B(s_0)^{-1} X'(s_0);$	0,389	-0,566	-0,176			-0,565	0,811	0,718	$\widetilde{B}(s_0)^{-1} P'(s_0)$	
$B(s_0)^{-2} X'(s_0);$	-0,062	0,492	0,031	-0,352	0,026	0,491	-0,130	-1,213	$\widetilde{B}(s_0)^{-2} P'(s_0)$	
$B(s_0)^{-3} X'(s_0);$	0,523	-0,998	-0,005	0,093	-0,004	-0,996	1,089	1,612	$\widetilde{B}(s_0)^{-3} P'(s_0)$	
$B(s_0)^{-4} X'(s_0);$	-0,386	-3,269	0,001	-0,020	0,001	0,236	0,140	-0,789	$P'(s_0+2) = P'(\infty)$	

$\Delta(s_0+2) + 0,236; X'(s_0+1);$	0,061	-1,067	0,247	$(\Delta(s_0+1) - n(\Delta(s_0+1) - (\Delta(s_0+2) - \widetilde{W}_1 \widetilde{B}(s_0)^{-n} P'(t))$						
-------------------------------------	-------	--------	-------	--	--	--	--	--	--	--

$(dX'/dx)_{(s_0+4)}; 0,456$	1,779	-0,848	$(\Delta(s_0))^n;$	$(\Delta(s_0))^{n-1};$	$(\Delta(s_0))^n;$					
-----------------------------	-------	--------	--------------------	------------------------	--------------------	--	--	--	--	--

$X'(\infty) = X'(s_0+2);$	0,066	-1,044	$(\Delta(s_0))^n;$	$(\Delta(s_0))^{n-1};$	$(\Delta(s_0))^n;$					
---------------------------	-------	--------	--------------------	------------------------	--------------------	--	--	--	--	--

$\Delta(\infty) = \Delta(s_0+2);$			$(\Delta(s_0))^n;$	$(\Delta(s_0))^{n-1};$	$(\Delta(s_0))^n;$					
-----------------------------------	--	--	--------------------	------------------------	--------------------	--	--	--	--	--

Примечания. 1. Верхние надписи в столбцах, заключенных между III и IV линиями, относятся к числам, находящимся выше линии II, не считая чисел, расположенных в строке, отмеченной знаком \*. 2. При вычислении коэффициентов ряда (14') использована контрольная формула  $\widetilde{W}_1 \widetilde{B}(s_0)^{-n} P'(t) = \widetilde{B}(s_0)^{-n} X'(t)$ ,  $\widetilde{W}_1' = W_1' B(s_0)^{-n} X'(t)$ .

системы  $B_{(s)} X'_{(s)} = -V_{(s)}$ . Заменяя в (8):  $X'_{(t)}$  на  $P'_{(t)}$ ;  $X'_{(s_0)}$  на  $P'_{(s_0)}$ ;  $B_{(s_0)}^{-1}$  на  $\tilde{B}_{(s_0)}^{-1}$ ;  $K'$  на  $\tilde{K}'$  и  $K_1$  на  $\tilde{K}_1$ , получаем

$$P'_{(t)} = P'_{(s_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} (\tilde{B}_{(s_0)}^{-1} \tilde{K}')^{n-1} \tilde{B}_{(s_0)}^{-1} (\tilde{K}' P'_{(s_0)} + \tilde{K}_1) (\lambda_{(t)} - \lambda_{(s_0)})^n. \quad (13)$$

Коэффициенты ряда (13)  $A'_n = \tilde{B}_{(s_0)}^{-1} \tilde{K}' A_{n-1}$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) определяются при  $A'_1 = \tilde{B}_{(s_0)}^{-1} (\tilde{K}' P'_{(s_0)} + \tilde{K}_1)$  соотношениями типа (12) и, следовательно, могут быть вычислены так же, как и  $P'_{(s_0)}$ . Подставляя в (13)  $\lambda_{(t)} = \lambda_{(\infty)}$ , получаем

$$P'_{(\infty)} = P'_{(s_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} (\tilde{B}_{(s_0)}^{-1} \tilde{K}')^{n-1} \tilde{B}_{(s_0)}^{-1} (\tilde{K}' P'_{(s_0)} + \tilde{K}_1) (\lambda_{(\infty)} - \lambda_{(s_0)})^n. \quad (14)$$

Таким образом, абсолютная сходимость ряда (8) дает возможность совершить  $q - s_0$  итераций в рамках  $s_0$ -й ступени расчета, не решая  $q - s_0$  систем  $BX'_{(t)} = -V_{(t)}$  ( $t = s_0 + 1, s_0 + 2, \dots, q$ ), и найти  $\lambda_{(\infty)}$ ,  $X'_{(\infty)}$  и  $P'_{(\infty)}$ . Использование рядов (8) и (10) вместо (4), а ряда (14) вместо  $P'_{(\infty)} = -\tilde{B}_{(\infty)}^{-1} \tilde{V}'_{(\infty)}$  и приводит к ускоренному «уточнению корней вековых уравнений».

В наиболее практически важном случае  $K = E$  ( $K' = E$ ) соотношения (8), (10), (5) и (14) преобразуются соответственно в

$$X'_{(t)} = X'_{(s_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} B_{(s_0)}^{-n} X'_{(s_0)} (\Delta_{(t)} - \Delta_{(s_0)})^n, \quad (8')$$

где  $\Delta_{(s)} = \lambda_{(s)} - \omega_{11}$ ;

$$\left( \frac{\partial X'}{\partial \Delta} \right)_{(t)} = \sum_{n=1}^{\infty} n B_{(s_0)}^{-n} X'_{(s_0)} (\Delta_{(t)} - \Delta_{(s_0)})^{n-1}; \quad (10')$$

$$\Delta_{(s+1)} = \frac{W'_1 X'_{(s)} - \Delta_{(s)} W'_1 (\partial X' / \partial \Delta)_{(s)}}{1 - W'_1 (\partial X' / \partial \Delta)_{(s)}}; \quad (5')$$

$$P'_{(\infty)} = P'_{(s_0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{B}_{(s_0)}^{-n} P'_{(s_0)} (\Delta_{(\infty)} - \Delta_{(s_0)})^n, \quad (14')$$

где

$$P'_{(s_0)} = -\tilde{B}_{(s_0)}^{-1} \tilde{W}'_1. \quad (12')$$

В табл. 1 приводится расчет для случая  $K = E$ , выполненный по схеме ускоренного «уточнения корней» \*.

Метод итерации с помощью степенного ряда имеет смысл применять в том случае, когда число дополнительных операций  $B^{-1} K' A_n$ , необходимых (в пределах точности расчета) для эквивалентной замены соотношения (4) рядом (8) \*\*, невелико.

В заключение приношу благодарность Л. С. Маянцу и И. В. Обреимову за обсуждение результатов и интерес к работе.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
27 II 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. С. М а я н ц, Тр. Физ. инст. АН СССР, 5, Изд. АН СССР, 1950. <sup>2</sup> Л. С. М а я н ц, Оптика и спектроскопия, 5, 378 (1958).

\* В основе этой схемы лежит расчетная схема Маянца (1).

\*\* Более того, для эквивалентной замены соотношения  $(\partial X' / \partial \lambda)_{(s)} = + B_{(s)}^{-1} (K' X'_{(s)} K_1)$  рядом (10).



Е. К. ПУЦЕЙКО

## КИНЕТИКА ФОТОПРОВОДИМОСТИ ФТАЛОЦИАНИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 1 II 1960)

Полупроводниковые свойства синтетических пигментов — фталоцианинов служили предметом исследования ряда авторов (<sup>1-9</sup>). Интерес к выяснению природы проводимости и фотопроводимости у этих соединений определяется тем, что фталоцианины являются близкими аналогами естественных пигментов — хлорофилла и гемина. Большинство авторов производили измерения релаксации фотопроводимости фталоцианинов преимущественно на далеких стадиях нарастания и спада фототока (свыше  $10^{-2}$  сек.). Настоящая работа ставила своей целью исследовать процессы релаксации фотопроводимости фталоцианинов на самых начальных стадиях. Объектами исследования являлись сублимированные в высоком вакууме слои фталоцианинов, содержащих медь и магний, а также свободный от металла фталоцианин. Слои исследуемых пигментов толщиной от 0,1  $\mu$  до нескольких микрон наносились возгонкой в вакууме на кварцевые или слюдяные подложки, имевшие на поверхности платиновые или золотые электроды, разделенные промежутком в 1 мм. Эти электроды предварительно наносились на изолирующие подложки катодным распылением. Между электродами прикладывалось напряжение в 100—300 в. Подобно большинству органических красителей сопротивление слоев фталоцианинов было велико и при освещении неразложенным светом от ртутной лампы СВДШ составляло  $10^{11}$  —  $10^9$  ом.

Релаксация фотопроводимости у этих пигментов исследовалась методом тауметра (<sup>10</sup>), позволяющего наблюдать одновременно на осциллографе весь ход процесса нарастания и спада фототока. Прибор позволял измерить времена релаксации от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-2}$  сек. Время отсечки при ширине щели в 2 мм соответствовало  $4 \cdot 10^{-5}$  сек. Освещение производилось модулированным с частотой около 100 гц видимым светом от ртутной лампы (СВДШ-120), выделяемым с помощью желтого светофильтра ЖС12 (2 мм). Мощность освещения составляла от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  вт/см<sup>2</sup>·сек. Уровень освещения на испытуемом фотосопротивлении изменялся в пределах 10—100 раз с помощью набора градуированных нейтральных светофильтров. Опыты проводились как на воздухе, так и в вакуумных условиях, а также в присутствии различных паров и газов в интервале температур от —100 до +150°.

1. Исследование кинетики фотопроводимости показало, что процессы нарастания и спада фототока в основном у всех фталоцианинов протекают в интервале времен от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  сек.

На рис. 1 а приведены осциллограммы изменения фототока во времени для образца фталоцианина без металла в линейной (А) и экспоненциальной (Б) развертках. Из кривых видно, что кинетика фотопроводимости имеет сложный характер. Кривые нарастания в большинстве случаев только на начальных стадиях симметричны кривым спада. За время освещения прямоугольным импульсом света длительностью  $10^{-2}$  сек. фотопроводимость фталоцианина без металла очень быстро достигает своего стационарного значения. Наряду с малоинерционными процессами, наблюдаются

и более медленные последующие стадии нарастания и спадания фототока. В случае фталоцианина без металла доля медленной инерционной составляющей невелика — около 15—20% от стационарного значения фототока.

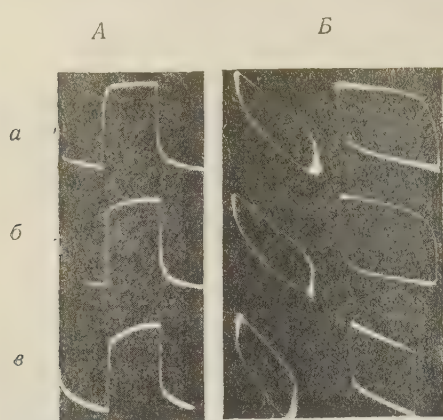


Рис. 1. *a* — фталоцианин без металла на воздухе при  $+20^\circ$ ,  $\tau_{1\text{спад}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  сек.,  $\tau_{2\text{спад}} = 3 \cdot 10^{-3}$  сек.; *б* — фталоцианин меди при  $+20^\circ$  на воздухе,  $\tau_{1\text{спад}} = 2 \cdot 10^{-5}$  сек.,  $\tau_{2\text{спад}} = 4 \cdot 10^{-3}$  сек.; *в* — то же, что *б*, после нагревания до  $100^\circ$  на воздухе в течение 2 час.,  $\tau_{1\text{спад}} = 5 \cdot 10^{-5}$  сек.,  $\tau_{2\text{спад}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  сек.

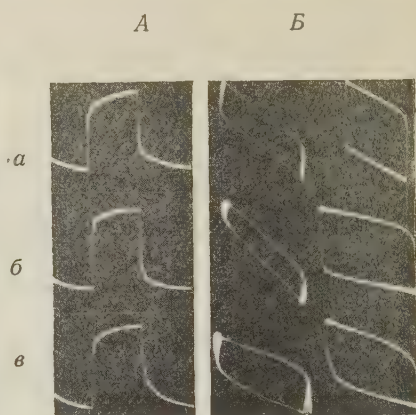


Рис. 2. *a* — фталоцианин магния 1 на воздухе при  $+20^\circ$ ,  $\tau_{1\text{спад}} = 6 \cdot 10^{-6}$  сек.,  $\tau_{2\text{спад}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  сек.; *б* — фталоцианин магния 2 на воздухе при  $+20^\circ$  (свежеизготовленный),  $\tau_{1\text{спад}} = 6 \cdot 10^{-6}$  сек.,  $\tau_{2\text{спад}} = 7 \cdot 10^{-3}$  сек.; *в* — слой 2 после адсорбции паров воды при нагревании до  $+100^\circ$ ,  $\tau_{1\text{спад}} = 6 \cdot 10^{-5}$  сек.,  $\tau_{2\text{спад}} > 10^{-2}$  сек.

Процессы нарастания и спадания фототока зависят от уровня освещения и в общем виде не укладываются в простую экспоненциальную зависимость. Рассмотрение кинетики фотопроводимости фталоцианинов в экспоненциальной развертке позво-

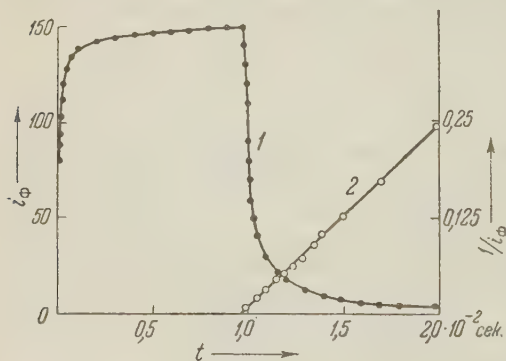


Рис. 3. 1 — осциллограмма кривой нарастания и спахания фототока фталоцианина без металла; 2 — спадание фототока для кривой 1 в координатах  $1/i_\phi - t$

лляет выявить на отдельных участках спахания фототока две экспоненты с короткими и длинными собственными временами длительностью  $\tau_{1\text{спад}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  сек. и  $\tau_{2\text{спад}} = 3 \cdot 10^{-3}$  сек. (рис. 1 *Ба*).

Для определения вида законов нарастания и спахания фототока для этих объектов были построены кривые спахания фототока в координатах  $1/i_\phi = f(t)$ . Для этого осциллограммы фототока проектировались с помощью увеличителя на миллиметровую бумагу. На рис. 3 для того же образца фталоцианина без металла, что на рис. 1,

приведены кривые спахания фототока во времени в координатах  $i_\phi - t$  и  $1/i_\phi - t$ . Из приведенных кривых видно, что спадание фототока после прекращения освещения подчиняется гиперболическому закону, что указывает на бимолекулярный процесс рекомбинации.

При исследовании влияния различных факторов было показано, что откачка воздуха, а также длительное нагревание до  $+100^\circ$  фталоцианина

без металла как на воздухе, так и в вакуумных условиях, а также в присутствии кислорода или паров воды не оказывает заметных изменений на длительность и характер процессов релаксации.

2. На том же рис. 1 приведены осциллограммы фототока в линейной (А) и экспоненциальной (Б) развертках для образца фталоцианина меди до (б) и после (в) нагревания слоя до  $+100^\circ$  в кислороде (воздухе). Подобно кривым для фталоцианина без металла, кривые нарастания и спада фототока для фталоцианина меди оказались несимметричными и в общем случае неэкспоненциальными. С помощью экспоненциальной развертки на отдельных участках кривых спада можно было рассмотреть две составляющие с короткими и длинными собственными временами.

В отличие от фталоцианина без металла, слой фталоцианина меди после последующего нагревания на воздухе или кислороде (в вакуумных условиях) заметно повышали свою инерционность. Тепловая активация фталоцианина меди на воздухе при  $+100^\circ$  в течение 1–2 час. снижала долю быстрой составляющей до 40% от максимального значения фототока, а инерционность медленной составляющей возрастала в 3 и более раза (рис. 1 Бв).

Показательно, что в этих условиях время релаксации фототока резко изменялось от интенсивности освещения, что, по-видимому, было вызвано усиленной локализацией электронов на кислородных уровнях прилипания, повышающих длительность рекомбинационных процессов.

3. В отличие от сублимированных слоев фталоцианина меди и фталоцианина без металла, слой фталоцианина магния, сублимированные в высоком вакууме на слюдяные или кварцевые подложки, в значительном числе случаев обладали аморфной структурой и крайне низкой фоточувствительностью. Оказалось, что те же слои фталоцианина магния, испаренные в вакууме, но уже на подложки с золотыми электродами, нагретые до  $+150^\circ$  (слюда, кварц) имели кристаллическую структуру и по сравнению с аморфными слоями обнаруживали более высокую фотоэлектрическую чувствительность.

На рис. 2 приведены осциллограммы нарастания и спада фототока в линейной (А) и экспоненциальной (Б) развертках для двух образцов кристаллического фталоцианина магния. Из приведенных кривых видно, что процессы нарастания и спада фототока на самых начальных участках малоинерционны и имеют длительность  $6 \cdot 10^{-6}$  сек. Наряду с этими очень быстрыми процессами нарастания и спада фототока наблюдаются и более медленные последующие составляющие с собственными временами, начиная от  $10^{-2}$  и более секунд. Опыты показали, что инерционность слоев фталоцианина магния, подвергнутых длительному воздействию влажного воздуха (кислорода), даже при комнатной температуре заметно повышается. Например на рис. 2 показано, что в слое фталоцианина магния-2 под влиянием влажного воздуха собственное время спада короткой

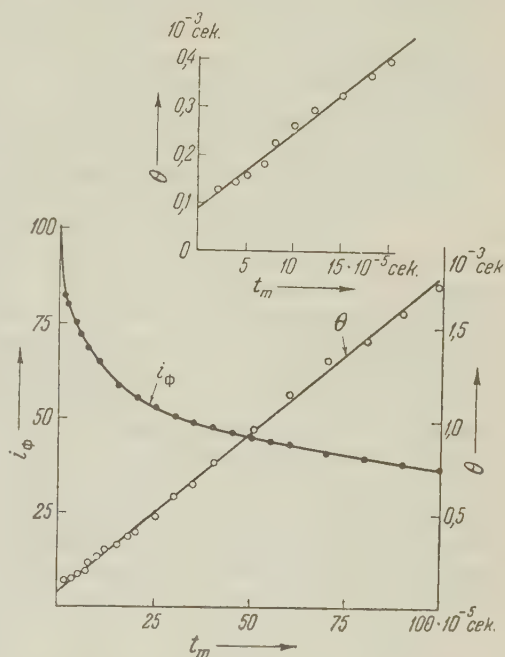


Рис. 4. Мгновенные времена релаксации для слоя фталоцианина магния-2 на воздухе



составляющей фототока повышается в 10 и более раз. При снижении уровня освещения в 5 раз время спада короткой составляющей увеличивается до  $10^{-4}$  сек. Однако при этом сам характер закономерностей не изменяется.

Анализ кривых спада с помощью графика «мгновенных времен релаксации» <sup>(11)</sup> показал, что, подобно фталоцианину меди и фталоцианину без металла, процесс спада фототока в случае фталоцианина магния также укладывается в простую гиперболическую зависимость. На рис. 4 приведена кривая спада фототока для одного из образцов фталоцианина магния, измеренная методом «парциальных времен» с применением экспоненциальной развертки. На этом же рисунке приведено мгновенное время релаксации  $\theta$ , характеризующее изменение во времени обратного значения логарифмической производной фототока.

Отметим, что спад фототока фталоцианинов на далеких стадиях от 10 сек. до 5 мин. после прекращения освещения по данным А. Т. Варта-  
няна и И. А. Карповича <sup>(7)</sup> также хорошо подчиняется гиперболическому закону.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие заключения. Кратковременное протекание фотоэлектрических процессов в твердых слоях фталоцианинов за время порядка  $10^{-5}$  сек. несомненно свидетельствует об электронной природе наблюдаемых явлений. Спадание фотопроводимости для всех фталоцианинов имеет рекомбинационный характер. В общем виде спад фототока укладывается в простую гиперболическую зависимость.

Выраженная зависимость релаксации фотопроводимости у этих пигментов от интенсивности освещения в присутствии кислорода, по-видимому, вызвана локализацией электронов на уровнях прилипания, повышающих длительность рекомбинационных процессов.

Поступило  
25 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Т. Варта-  
нян, ЖФХ, 22, 769 (1948). <sup>2</sup> Е. К. Пуц-  
ейко, ДАН, 59, 471 (1948). <sup>3</sup> D. D. Eley, Nature, 162, 819 (1948). <sup>4</sup> D. D. Eley, G. D. Parfitt et al., Trans. Farad. Soc., 49, 79 (1953). <sup>5</sup> D. D. Eley, G. D. Parfitt, Trans. Farad. Soc., 51, 1529 (1955). <sup>6</sup> Е. К. Пуц-  
ейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, 30, 1019 (1956). <sup>7</sup> А. Т. Варта-  
нян, И. А. Карпович, ДАН, 111, 561 (1956); ЖФХ, 32, 178 (1958). <sup>8</sup> Р. Е. Fielding, F. Gutmann, J. Chem. Phys., 26, 411 (1957). <sup>9</sup> А. Теренин, Е. Рутцейко, J. de Chim. Phys., 54, 716 (1958). <sup>10</sup> Н. А. Толстой, П. П. Фео-  
филов, Усп. физ. наук, 41, 44 (1950). <sup>11</sup> Н. А. Толстой, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 712 (1951).



О. П. МАКСИМОВА и Э. И. ЭСТРИН

## О ЯВЛЕНИИ ФАЗОВОГО НАКЛЕПА АУСТЕНИТА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 III 1960)

Фазовый наклеп, возникающий при прямом и обратном мартенситном переходе <sup>(1)</sup>, является эффективным средством воздействия на состояние аустенита, его свойства и устойчивость против мартенситного превращения. Со времени обнаружения явления стабилизации аустенита при  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$  мартенситном переходе осуществлен ряд исследований этого явления, в результате которых получены некоторые данные об особенностях состояния «внутренненаклепанного» аустенита (изменении его кристаллической структуры и свойств <sup>(2-5)</sup>). Закономерности же изменения кинетики мартенситного превращения при фазовом наклепе, возникающем после такой обработки, до настоящего времени не изучены даже в самых общих чертах. Между тем изучение этого вопроса представляет не только существенный теоретический интерес, но имеет и практическое значение, поскольку фазовый наклеп может быть использован как средство изменения устойчивости аустенита, не приводящее (в отличие от пластической деформации) к изменению формы обрабатываемого изделия <sup>(6)</sup>.

В статье излагаются результаты выполненного авторами исследования влияния фазового наклепа на кинетику мартенситного превращения, микро- и субмикроструктуру исходной и конечной фаз в сплавах двух типов Fe—Ni—Mn и Fe—Cr—Ni (проявляющих неодинаковое отношение к воздействию пластической деформации <sup>(7, 8)</sup>). Основными методами исследования являлись термомагнитный, рентгеновский и металлографический. Фазовый наклеп осуществлялся путем глубокого охлаждения до различных температур (для получения различных количеств мартенсита) и последующего нагрева в оловянной ванне по «минимальному» режиму ( $\min T$  и  $\min t$ ), обеспечивающему завершение обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода.

В результате исследования установлены следующие экспериментальные факты.

Следствием фазового наклепа, возникающего после прямого и обратного мартенситного превращения, всегда является только стабилизация аустенита, торможение превращения. Даже в материалах с относительно высоким пределом текучести, аустенит которых способен активизироваться под влиянием пластической деформации (сплавы Fe—Cr—Ni <sup>(8)</sup>), после фазового наклепа в результате  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -превращения обнаруживается только повышение устойчивости. Отсутствие эффекта активизации в случае фазового наклепа находит, по-видимому, объяснение в специфике температурных условий такого рода обработки — в завершении обратного мартенситного превращения в области относительно высоких температур, при которых структурные нарушения, ответственные за активизацию аустенита (локализованные в малых объемах высокие напряжения), уже не могут сохраняться в силу их весьма низкой температурной устойчивости <sup>(8, 9)</sup>.

Влияние фазового наклепа на превращение при непрерывном охлаждении выражается в понижении температуры начала превращения и уменьшении эффектов превращения. При этом с повышением степени  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow$

→  $\gamma$ -превращения (увеличением степени фазового наклепа  $\psi_M$ ) изменения происходят сначала сравнительно медленно, затем (в интервале значений  $\psi_M = 20-30\%$ ) довольно резко, и далее наблюдается тенденция к затуханию изменений.

Влияние  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -перехода на кинетику изотермического мартенситного превращения выражается в понижении «истинной» мартенситной точки

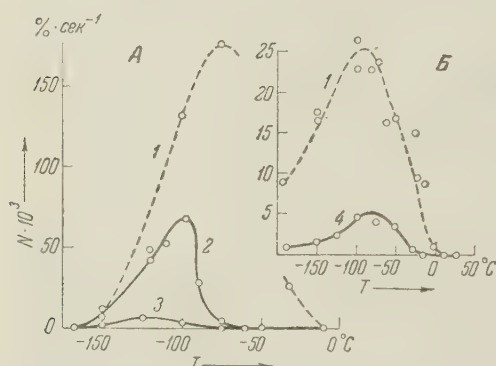


Рис. 1. Влияние фазового наклепа на начальную скорость изотермического мартенситного превращения. А — сплав H23G3; Б — сплав X17H8. 1 — исходный; 2 —  $\psi_M = 20\%$ ; 3 —  $30\%$ ; 4 —  $40\%$

состоянии исходной фазы под влиянием внутреннего наклепа, проявляется не в изменении качественной картины кинетики и ее закономерности, а лишь в определенном изменении скорости превращения и смещении температурных границ начала и конца превращения. Основной же закон кинетики — температурная зависимость скорости, выражающаяся кривой с максимумом, — сохраняется независимо от степени воздействия.

В результате металлографического \* исследования установлено:

1) Следствием прямого и обратного мартенситного перехода является возникновение структурных нарушений не только в местах «бывших» кристаллов мартенсита, но и в близлежащих зонах аустенита; об этом свидетельствует распространение на указанные участки повышенной травимости, свойственной состоянию фазового наклепа (3), и повышенной микротвердости.

2) При охлаждении аустенита, испытывавшего фазовый наклеп, процесс превращения развивается только за счет объемов исходной фазы, обладавших относительно высокой устойчивостью в отожженном образце и не превращавшихся при его охлаждении; следовательно, фазовый наклеп изменяет относительную устойчивость различных участков аустенита.

3) Кристаллы мартенсита, возникающие при охлаждении аустенита, испытывавшего фазовый наклеп, имеют существенно меньший размер, чем в случае охлаждения отожженного аустенита.

Изменения, возникающие в структуре, свойствах и устойчивости аустенита, обладают в случае фазового наклепа очень высокой температурной устойчивостью. Независимо от степени  $\psi_M$ , полное устранение полученных эффектов повышения устойчивости, микротвердости и уширения рентгеновских интерференций происходит при отжиге лишь по достижении  $T = 1100-1150^\circ$  (рис. 2).

\* Применение комбинированного метода металлографического исследования (сочетание метода рельефа и метода травления) обусловило возможность наблюдения за изменением одного и того же места шлифа в течение всего цикла стабилизирующей обработки и последующего превращения.

Температурный интервал наиболее интенсивного развития процессов восстановления исходного состояния неодинаков для различных степеней наклепа. Чем выше  $\psi_M$ , тем в более высоком температурном интервале снимаются при отжиге последствия наклепа. В случае высоких степеней фазового наклепа ( $\psi_M = 45$  и  $65\%$ ) стабилизированное состояние проявляет очень высокую температурную устойчивость вплоть до температуры рекристаллизации сплава  $T_p = 770$  и  $750^\circ$ , соответственно, в случае сплавов Fe — Ni — Mn и Fe — Cr — Ni. Но как только температура отжига достигает этого уровня, происходит быстрое восстановление способности к мартенситному превращению (рис. 2 А). Дальнейший нагрев приводит к постепенному медленному устранению еще сохранившиеся доли эффекта стабилизации.

Рассмотрение кривых уширения и микротвердости, полученных для относительно высоких степеней наклепа ( $\psi_M = 45$  и  $65\%$ , рис. 2 Б, В), и кривых  $M_{охл}$  для относительно слабого наклепа ( $\psi_M = 16$  и  $30\%$ , рис. 2 А) приводит к заключению, что процессы восстановления, протекающие во внутренненаклепанном аустените, носят весьма сложный характер: развитие процессов отжига происходит не только в области температур, соответствующей быстрому протеканию рекристаллизационных процессов, но и в некоторой области, расположенной существенно ниже температуры рекристаллизации сплава.

Таким образом, снятие последствий фазового наклепа происходит по мере повышения температуры отжига не равномерно, а несколькими последовательными ступенями, одна из которых расположена ниже температуры рекристаллизации сплава, другая лежит в области температуры рекристаллизации и, наконец, третья, характеризующаяся очень медленным устранением еще сохранившихся последствий фазового наклепа, простирается на широкую область температур — от  $800^\circ$  до  $1100$ — $1150^\circ$ . Такой характер залечивания нарушений показывает, что в результате фазового наклепа появляется несколько видов структурных нарушений, обладающих различной температурной устойчивостью, но в одинаковом направлении (неблагоприятно) сказывающихся на превращении  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Осуществленное на сплаве Fe — Ni — Mn более подробное исследование процесса отжига внутренненаклепанного аустенита, охватывающее и интервал относительно низких температур (от  $250^\circ$ ), привело к обнаружению новых закономерностей, указывающих на еще более сложный характер этого процесса. Установлено, что отжиг в интервале  $450$ — $550^\circ$  приводит

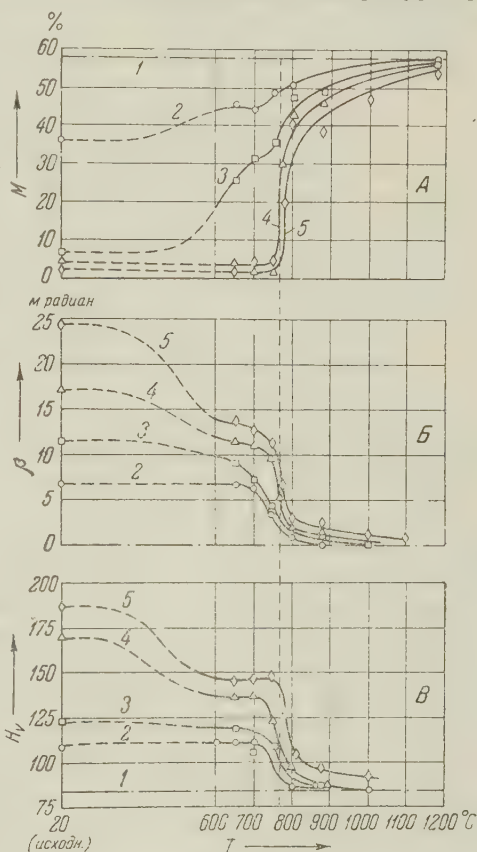


Рис. 2. Изменение характеристик сплава N23G3, испытывавшего фазовый наклеп различной степени, при отжиге. А — суммарный эффект превращения  $M_{охл} + \text{нагр}$ ; Б — величина физического уширения линии (311) аустенита; В — микротвердость  $H_V$ . 1 — исходный; 2 —  $\psi_M = 16\%$ ; 3 —  $30\%$ ; 4 —  $45\%$ ; 5 —  $65\%$



к дополнительному чрезвычайно резкому повышению первоначального эффекта стабилизации (рис. 3); никакими другими средствами в исследованном сплаве не удавалось достигнуть столь высокой степени стабилизации аустенита. С повышением  $\phi_M$  наблюдается увеличение эффекта дополнительной стабилизации и расширение температурной области его развития. Для достижения максимального эффекта стабилизации необходимо тем большее

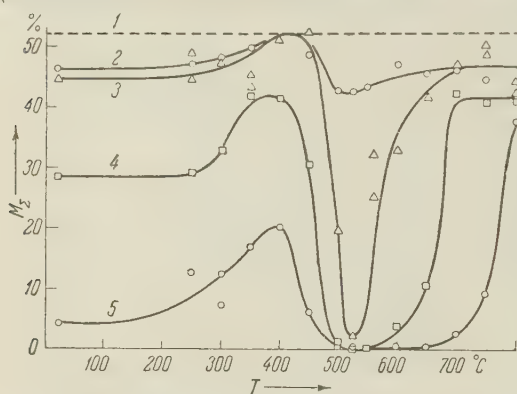


Рис. 3. Изменение устойчивости внутренне-наклепанного аустенита в зависимости от температуры отжига. Сплав H24ГЗ. 1 — исходный; 2 —  $\phi_M = 6\%$ ; 3 —  $18\%$ ; 4 —  $28\%$ ; 5 —  $45\%$

время, чем ниже температура отжига (например, при  $525^\circ$  — 30 мин., при  $400^\circ$  — более 12 час.). Развитие дополнительной стабилизации не сопровождается дополнительным размытием рентгеновских интерференций. Некоторое уширение линии (311) аустенита обнаружено на более ранних стадиях отжига — при  $350^\circ$ . Следует отметить, что примерно при той же температуре наблюдается эффект некоторой дестабилизации внутренне-наклепанного аустенита, проявляющийся в наличии «горба» на кривых зависимости  $M$  от  $T$  отжига (рис. 3).

Полученные закономерности приводят к следующему практически важному выводу: состояние, возникающее непосредственно после завершения обратного мартенситного перехода, не соответствует наивысшей степени стабилизации аустенита; изменения, накапливающиеся в кристаллической структуре аустенита в ходе прямого и обратного мартенситного превращения, не только сами по себе ведут к стабилизации аустенита, но и являются основой для возникновения при последующем отжиге некоторых дополнительных изменений, еще более усиливающих устойчивость аустенита против мартенситного превращения.

Высказано следующее предположение о природе структурных изменений, обуславливающих эффект стабилизации аустенита в результате фазового наклепа. Основная причина повышения устойчивости аустенита может быть связана с развитием процессов дробления кристаллов и блоков (размельчением областей когерентного рассеяния рентгеновых лучей), которые могут являться как непосредственным результатом  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$  мартенситного перехода, так и следствием релаксационных (полигонизационных) процессов, протекающих при отжиге внутренне-наклепанного аустенита и ответственных за эффект дополнительной стабилизации.

Сложный характер явлений, наблюдаемых при отжиге внутренне-наклепанного аустенита, свидетельствует о сложности самого явления фазового наклепа и указывает на необходимость постановки дальнейших исследований для выяснения его физической сущности.

Институт металловедения и физики металлов  
Центрального научно-исследовательского института  
черной металлургии

Поступило  
2 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. М. Головчинер, Ю. Д. Тяпкин, ДАН, **93**, № 1, 39 (1953).
- <sup>2</sup> Я. М. Головчинер, Р. А. Ланда, ДАН, **107**, № 1, 69 (1956).
- <sup>3</sup> О. П. Максимова, А. И. Никонорова, Пробл. металловед. и физ. мет., в. 4, 123 (1955).
- <sup>4</sup> Л. Г. Хандрос, Физ. мет. и металловед., **1**, 3, 479 (1955).
- <sup>5</sup> Я. М. Головчинер, Р. А. Ланда, Л. М. Халин, Пробл. металловед. и физ. мет., в. 5, 136 (1958).
- <sup>6</sup> Я. М. Головчинер, О. П. Максимова, Бюлл. ЦНИИЧМ, **1**, 83 (1958).
- <sup>7</sup> Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, Т. В. Тагунова, ДАН, **73**, № 2, 307 (1950).
- <sup>8</sup> Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, А. И. Никонорова, ДАН, **114**, № 4, 768 (1957).
- <sup>9</sup> А. И. Захаров, О. П. Максимова, ДАН, **114**, № 6, 1195 (1957).
- <sup>10</sup> А. И. Захаров, О. П. Максимова, Изв. АН СССР, ОТН, **21**, № 7, 3 (1958).



Д. Е. ТЕМКИН

# О СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ИГЛЫ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 II 1960)

Как показано в работе <sup>(1)</sup>, стационарной формой иглы в случае, когда ее поверхность изотермична, является параболоид вращения  $z = (\rho/2) - (x^2 + y^2)/2\rho$ . Температурное поле в расплаве описывается выражением

$$T_{2,0}(x, y, z) = T_0 + (T_{k,\infty} - T_0) \operatorname{Ei} \left[ -\frac{v\rho}{2a_2} \left( \frac{z}{\rho} + \sqrt{\frac{x^2 + y^2 + z^2}{\rho^2}} \right) \right] / \operatorname{Ei} \left( -\frac{v\rho}{2a_2} \right), \quad (1)$$

а  $v$  — скорость движения иглы в направлении оси  $z$  — подчиняется уравнению

$$-\frac{v\rho}{2a_2} e^{v\rho/2a_2} \operatorname{Ei} \left( -\frac{v\rho}{2a_2} \right) = \frac{(T_{k,\infty} - T_0)c_2}{Q}, \quad (2)$$

где  $T_{k,\infty}$  — температура поверхности иглы;  $T_0$  — температура расплава ( $T_0 < T_{k,\infty}$ );  $\rho$  — радиус закругления вершины иглы;  $Q$  — теплота кристаллизации;  $a_2$  и  $c_2$  — соответственно коэффициент температуропроводности и теплоемкость расплава. Из уравнения (2) нельзя разделить  $\rho$  и  $v$ . Это означает, что при данном переохлаждении ( $T_{k,\infty} - T_0$ ) одинаково возможны как толстые (большое  $\rho$ ) медленно растущие, так и тонкие быстро растущие иглы. Кроме того из (2) следует, что при  $\rho \rightarrow 0$   $v \rightarrow \infty$ , тогда как в действительности при любых переохлаждениях и любых  $\rho$  скорость роста должна оставаться конечной.

Это противоречие связано с допущением об изотермичности поверхности иглы, принятым в <sup>(1)</sup>. Известно, что с увеличением кривизны кристалла температура равновесия его с расплавом  $T_k$  понижается

$$T_k = T_{k,\infty} - 2\sigma T_{k,\infty}/\gamma_1 QR. \quad (3)$$

Здесь  $T_{k,\infty}$  — температура равновесия на плоской границе;  $R$  — средний радиус кривизны поверхности кристалла в рассматриваемой точке;  $\gamma_1$  — плотность твердой фазы и  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе кристалл — расплав. Кроме того известно, что скорость роста  $v_n$  по нормали к поверхности кристалла зависит от переохлаждения в данной точке фронта кристаллизации. В первом приближении эту зависимость при малых переохлаждениях можно считать линейной

$$v_n = K(T_k - T_n), \quad (4)$$

где  $K$  — коэффициент, определяемый молекулярным механизмом роста кристалла. Из (3) и (4) находим температуру поверхности кристалла

$$T_n = T_{k,\infty} - (2\sigma T_{k,\infty}/\gamma_1 QR) - v_n/K. \quad (5)$$

При неизотермичности поверхности иглы стационарной формой ее (если она существует) уже не будет параболоид вращения. Так как отыскание этой формы — задача математически очень сложная, мы в порядке

первого приближения будем считать, что форма иглы, по-прежнему, параболоид вращения. Нетрудно показать, что для такой иглы, согласно (5),

$$T_n(z) = T_{k,\infty} - \frac{\sigma T_{k,\infty} [\frac{3}{2} - z/\rho]}{\sqrt{2}\gamma_1 Q \rho [1 - z/\rho]^{3/2}} - \frac{v}{K} \frac{1}{\sqrt{2(1 - z/\rho)}}. \quad (6)$$

Рассмотрим температурное поле внутри иглы  $T_1(x, y, z)$  и вне ее  $T_2(x, y, z)$  при заданном выражением (6) температуре поверхности иглы. Из условия теплового баланса на вершине иглы

$$\gamma_1 Q v = \lambda_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{\substack{z=\rho/2 \\ x=y=0}} - \lambda_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{\substack{z=\rho/2 \\ x=y=0}} \quad (7)$$

найдем скорость движения  $v$ . Здесь  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — теплопроводности соответственно твердой и жидкой фаз. В системе координат, связанной с движущейся иглой, для  $T_1(x, y, z)$  и  $T_2(x, y, z)$  имеем

$$\Delta T_1 + \frac{v}{a_1} \frac{\partial T_1}{\partial z} = 0, \quad \Delta T_2 + \frac{v}{a_2} \frac{\partial T_2}{\partial z} = 0; \quad (8)$$

$$T_1|_{(x^2+y^2)/2\rho=(\rho/2)-z} = T_2|_{(x^2+y^2)/2\rho=(\rho/2)-z} = T_n(z); \quad (9)$$

$$T_1|_{(x^2+y^2+z^2)\rightarrow\infty} = T_{k,\infty}, \quad T_2|_{(x^2+y^2+z^2)\rightarrow\infty} = T_0. \quad (10)$$

Вместо  $T_1$  и  $T_2$  введем новые функции

$$U_1(x, y, z) = T_1(x, y, z) - T_{k,\infty}, \quad U_2(x, y, z) = T_2(x, y, z) - T_{2,0}(x, y, z) \quad (11)$$

и от декартовых координат  $x, y, z$  перейдем к параболоидальным  $\alpha, \beta, \varphi$ , связанным с декартовыми соотношениями  $x = \rho\alpha\beta \cos \varphi$ ,  $y = \rho\alpha\beta \sin \varphi$ ,  $z = \rho(\alpha^2 - \beta^2)/2$  (2).

В новых координатах поверхность иглы  $z = (\rho/2) - (x^2 + y^2)/2\rho$  описывается уравнением  $\alpha = 1$ . Для области вне иглы  $1 \leq \alpha < \infty$ , а внутри  $0 \leq \alpha \leq 1$ . В этих координатах для функции  $U_i(\alpha, \beta)$  ( $U_i$  от  $\varphi$  не зависит) получаем уравнение

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \alpha^2} + \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{v\rho}{a_i} \alpha \right) \frac{\partial U_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 U_i}{\partial \beta^2} + \left( \frac{1}{\beta} - \frac{v\rho}{a_i} \beta \right) \frac{\partial U_i}{\partial \beta} = 0 \quad (i = 1, 2).$$

Поскольку нас, в основном, интересует решение в окрестности вершины иглы, где  $\alpha = 1$  и  $\beta = 0$ , то при  $(v\rho/a_i) \ll 1$  (это выполняется при переохлаждениях  $(T_{k,\infty} - T_0) \ll Q/c_2$ ) в этом уравнении можно отбросить  $v\rho\alpha/a_i$  и  $v\rho\beta/a_i$  ввиду малости этих членов по сравнению соответственно с  $1/\alpha$  и  $1/\beta$ . Тогда для  $U_i$  имеем задачу:

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \alpha^2} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial U_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 U_i}{\partial \beta^2} + \frac{1}{\beta} \frac{\partial U_i}{\partial \beta} = 0, \\ U_i(\alpha, \beta)|_{\alpha=1} = - \frac{\sigma T_{k,\infty}}{\gamma_1 Q \rho} \frac{(2 + \beta^2)}{(1 + \beta^2)^{3/2}} - \frac{v}{K \sqrt{1 + \beta^2}}, \quad (12)$$

$$U_1(\alpha, \beta)|_{\beta \rightarrow \infty} = 0, \quad U_2(\alpha, \beta)|_{\alpha \rightarrow \infty} = 0,$$

решение которой можно записать:

$$U_1(\alpha, \beta) = - \frac{v}{K} \int_0^\infty e^{-\lambda} \frac{I_0(\lambda\alpha)}{I_0(\lambda)} J_0(\lambda\beta) d\lambda - \frac{\sigma T_{k,\infty}}{\gamma_1 Q \rho} \int_0^\infty e^{-\lambda} (1 + \lambda) \frac{I_0(\lambda\alpha)}{I_0(\lambda)} J_0(\lambda\beta) d\lambda; \quad (13)$$

$$U_2(\alpha, \beta) = - \frac{v}{K} \int_0^\infty e^{-\lambda} \frac{K_0(\lambda\alpha)}{K_0(\lambda)} J_0(\lambda\beta) d\lambda - \frac{\sigma T_{k,\infty}}{\gamma_1 Q \rho} \int_0^\infty e^{-\lambda} (1 + \lambda) \frac{K_0(\lambda\alpha)}{K_0(\lambda)} J_0(\lambda\beta) d\lambda. \quad (14)$$

Согласно (11) и (13) имеем

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{\substack{z=\rho/2 \\ x=y=0}} = \frac{\lambda_1}{\rho} \left. \frac{\partial U_1}{\partial \alpha} \right|_{\substack{\alpha=1 \\ \beta=0}} = - \frac{\lambda_1 v}{K \rho} M_1 - \frac{\lambda_1 \sigma T_{k,\infty}}{\gamma_1 Q \rho^2} M_2, \quad (15)$$

из (11), (12) и (14) получаем

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \bigg|_{\substack{z=\rho/2 \\ x=y=0}} = \frac{2\lambda_2}{\rho} \frac{(T_{k,\infty} - T_0) e^{-\nu\rho/2a_2}}{\text{Ei}(-\nu\rho/2a_2)} + \frac{\lambda_2\nu}{K\rho} N_1 + \frac{\lambda_2\sigma T_{k,\infty}}{\gamma_1 Q \rho^2} N_2. \quad (16)$$

Здесь

$$M_1 = \int_0^\infty e^{-\lambda\lambda} [I_1(\lambda)/I_0(\lambda)] d\lambda \simeq 0,60, \quad M_2 = \int_0^\infty e^{-\lambda\lambda} (1 + \lambda) [I_1(\lambda)/I_0(\lambda)] d\lambda \simeq 2,08, \\ N_1 = \int_0^\infty e^{-\lambda\lambda} [K_1(\lambda)/K_0(\lambda)] d\lambda \simeq 1,33, \quad N_2 = \int_0^\infty e^{-\lambda\lambda} (1 + \lambda) [K_1(\lambda)/K_0(\lambda)] d\lambda \simeq 3,86.$$

Величины  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  вычислены приближенно с помощью планиметрирования.

После подстановки выражений (15), (16) в условие теплового баланса (7) получаем уравнение

$$-\frac{\nu\rho}{2a_2} e^{\nu\rho/2a_2} \text{Ei}(-\frac{\nu\rho}{2a_2}) = \frac{(T_{k,\infty} - T_0) c_2/Q}{(\gamma_1/\gamma_2) [1 + (L_1/K\rho) + L_2\sigma/\nu\rho^2]}; \quad (17)$$

Здесь

$$L_1 = \lambda_2 [N_1 + \lambda_1 M_1/\lambda_2]/\gamma_1 Q, \quad L_2 = [\lambda_2 T_{k,\infty}/(\gamma_1 Q)^2] (N_2 + \lambda_1 M_2/\lambda_2).$$

Уравнение (17) аналогично (2), но учитывает неизотермичность поверхности иглы. В предельном случае  $\sigma = 0$ ,  $K \rightarrow \infty$  температура поверхности иглы, как это вытекает из (6), равна  $T_{k,\infty}$ , а уравнение (17) переходит в (2) (при выводе уравнения (2) принималось  $\gamma_1 = \gamma_2$ ). Очевидно, что скорость движения иглы, определяемая уравнением (17), будет меньше, чем вытекающая из уравнения (2). Из уравнения (17) видно, что  $\nu \rightarrow 0$  при  $\rho \rightarrow 0$  и  $\rho \rightarrow \infty$ . Следовательно, при некотором  $\rho = \rho_0$  скорость движения иглы будет максимальной. С точки зрения устойчивости формы игла, имеющая радиус закругления вершины  $\rho_0$  и движущаяся с максимально возможной при заданном переохлаждении  $(T_{k,\infty} - T_0)$  скоростью  $v_m$ , будет наиболее устойчива. Действительно, если на вершине такой иглы появится выступ, то, поскольку скорость его роста будет всегда меньше  $v_m$ , он постепенно «рассосется», а игла, следовательно, сохранит свою первоначальную форму. Таким образом, следует ожидать, что наиболее вероятной формой иглы будет такая, которая обеспечивает максимальную скорость роста. Однако в период нестационарного роста, когда форма иглы и скорость ее движения еще не установились, возможно существование игл, не удовлетворяющих условию максимальной скорости.

При  $(\nu\rho/2a_2) \ll 1$  уравнение (17) можно приближенно записать

$$\frac{\nu\rho}{2a_2} = \alpha \left\{ \frac{(T_{k,\infty} - T_0) c_2/Q}{(\gamma_1/\gamma_2) [1 + (L_1/K\rho) + L_2\sigma/\nu\rho^2]} \right\}^n, \quad (18)$$

где при  $(\nu\rho/2a_2) \leq 0,003$   $\alpha = 0,457$  и  $n = 1,21$ . Дифференцируя (18) по  $\rho$  и полагая  $dv/d\rho = 0$ , получаем после несложных преобразований уравнения

$$\left(2 + \frac{L_1}{K\rho_0}\right)^n = \frac{2\alpha a_2}{(\gamma_1/\gamma_2) (2n-1) L_2\sigma} \left[ \frac{(2n-1)}{n} \frac{(T_{k,\infty} - T_0) c_2}{Q} \right]^n \left[ \rho_0 - (n-1) \frac{L_1}{K} \right], \quad (19) \\ v_m = (2n-1) L_2\sigma/\rho_0 [\rho_0 - (n-1) L_1/K]$$

для максимальной скорости  $v_m$  и радиуса закругления  $\rho_0$  вершины иглы, растущей с максимальной скоростью.

Рассмотрим систему уравнений (19) в двух предельных случаях:

1)  $\sigma \rightarrow 0$ . Тогда  $\rho_0 = (n-1) L_1/K$  и  $v_m = [2\alpha a_2 K/(n-1) L_1 (\gamma_1/\gamma_2)] \times [(n-1) (T_{k,\infty} - T_0) c_2/nQ]^n$ , т. е.  $\rho_0$  не зависит от переохлаждения, а  $v_m$  пропорциональна  $(T_{k,\infty} - T_0)^n$ .

2)  $K \rightarrow \infty$  (переохлаждение на фронте кристаллизации отсутствует). Из (19) имеем

$$\rho_0 = \frac{(2n-1)(\gamma_1/\gamma_2)L_2\sigma}{2\alpha a_2[(2n-1)(T_{k,\infty}-T_0)c_2/nQ]^n}, v_m = \left(\frac{2\alpha a_2}{\gamma_1/\gamma_2}\right)^2 \frac{[(2n-1)T_{k,\infty}-T_0]c_2/nQ]^{2n}}{(2n-1)L_2\sigma}.$$

В промежуточных случаях, когда  $\sigma \neq 0$  и  $K \neq \infty$ ,  $\rho_0$  уменьшается с увеличением переохлаждения расплава приблизительно как  $(T_{k,\infty}-T_0)^{-m}$ , а  $v_m$  растет приблизительно как  $(T_{k,\infty}-T_0)^l$ , где  $0 < m < n$  и  $n < l < 2n$ . Это качественно согласуется с известными экспериментальными фактами об увеличении скорости роста и уменьшении толщины игл с ростом переохлаждения<sup>(3)</sup>.

На рис. 1 в логарифмическом масштабе представлены экспериментально определенная в работе<sup>(4)</sup> зависимость скорости роста дендритов олова от переохлаждения расплава (пунктирная линия построена по средним значениям) и вычисленная по уравнениям (19)  $v_m$  (сплошная линия) при следующих значениях входящих в (19) параметров:  $T_{k,\infty} = 505^\circ\text{K}$ ,

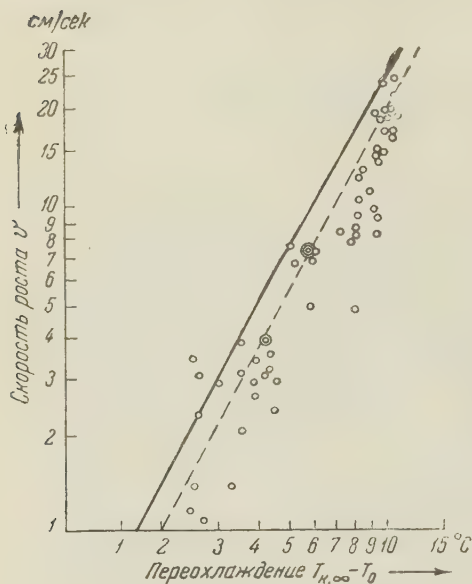


Рис. 1

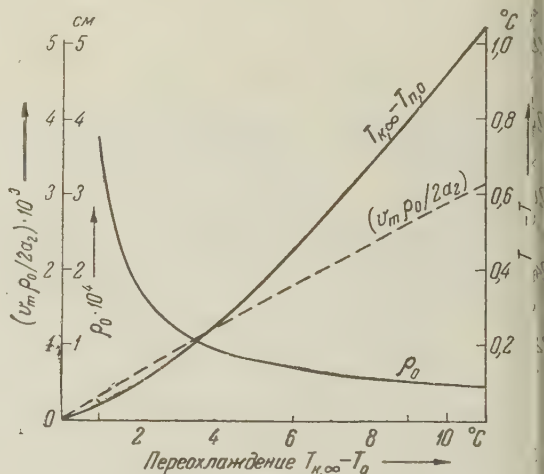


Рис. 2

$Q = 13,96$  кал/г,  $\gamma_1 = 7,3$  г/см<sup>3</sup>,  $\gamma_2 = 6,98$  г/см<sup>3</sup>,  $\lambda_1 = 0,140$  кал/см·сек·°C,  $\lambda_2 = 0,082$  кал/см·сек·°C,  $c_1 = 0,067$  кал/г·°C,  $c_2 = 0,060$  кал/г·°C. Для того чтобы вычисленная кривая проходила через экспериментальные точки  $v_m = 3$  см/сек при  $T_{k,\infty} - T_0 = 3^\circ\text{C}$  и  $v_m = 25$  см/сек при  $T_{k,\infty} - T_0 = 10,5^\circ\text{C}$ <sup>(4)</sup>, надо положить  $\sigma = 36$  эрг/см<sup>2</sup> и  $K = 32$  см/сек·°C. Это значение поверхностного натяжения по порядку величины близко к приведенному в<sup>(5)</sup> значению  $\sigma = 54,5$  эрг/см<sup>2</sup>. При взятых значениях параметров по уравнению (19) был вычислен радиус кривизны вершины иглы  $\rho_0$ , величина  $(v_m \rho_0 / (2\alpha_2))$  и переохлаждение на вершине иглы  $T_{k,\infty} - T_{n,0} = \frac{2\sigma T_{k,\infty}}{\gamma_1 Q \rho_0} + \frac{v_m}{K} (T_{n,0} - \text{температура вершины иглы})$ . Результаты расчета приведены на рис. 2.

Институт новой металлургической технологии  
Центрального научно-исследовательского института  
черной металлургии

Поступило  
10 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. П. Иванцов, ДАН, 58, № 4, 567 (1947). <sup>2</sup> Н. Н. Лебедев, И. П. Скальская, Я. С. Уфлянд, Сборн. задач по математической физике, М., 1955. <sup>3</sup> А. Раретроу, Zs. f. Kristallographie, A92, 89 (1935). <sup>4</sup> A. Rosenberg, W. C. Wignegard, Acta Metal., 2, № 2, 342 (1954). <sup>5</sup> D. Turnbull, J. Appl. Phys., 21, № 10, 1022 (1950).



К. И. ГРИНГАУЗ и В. А. РУДАКОВ

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ИОНОСФЕРЕ  
ПО ВРАЩЕНИЮ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ РАДИОВОЛН,  
ИЗЛУЧАЕМЫХ С РАКЕТ

(Представлено академиком А. Н. Щукиным 14 III 1960)

Целью настоящей заметки является изложение одного из методов измерения электронной концентрации в ионосфере, используемых при пусках геофизических ракет АН СССР на высоты 450 км и более, и изложение результатов, полученных этим методом во время пуска 27 VIII 1958 г. Метод основан на наблюдениях эффекта Фарадея; измерения осуществляются посредством наблюдения на Земле вращения плоскости поляризации радиоволн, излучаемых с вертикально запущенных ракет, стабилизированных относительно трех возможных осей вращения.

Из формул теории распространения радиоволн в ионосфере, учитывающей наличие магнитного поля Земли <sup>(1)</sup>, нетрудно получить, что для достаточно высоких частот (при которых можно пренебречь поглощением радиоволн и считать коэффициенты преломления для право- и левовращающейся компонент близкими к единице)

$$\theta = \frac{e^3}{2\pi c^2 m^2} \frac{1}{f^2} \int_{L_1}^{L_2} H_L N dl. \quad (1)$$

Здесь  $\theta$  — угол поворота плоскости поляризации при прохождении радиоволнами вдоль луча расстояния  $L_2 - L_1$  при произвольном направлении распространения радиоволн относительно магнитного поля;  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона;  $H_L$  — компонента магнитного поля вдоль направления распространения;  $N$  — электронная концентрация. Все величины в (1) и далее — в гауссовой системе единиц.

Из (1) следует, что если  $\theta = \pi$ , то, считая величину  $H_L$  известной и неменяющейся на пути  $L_2 - L_1$ , можно среднюю электронную концентрацию на рассматриваемом участке пути записать как

$$N_{cp} = \frac{2\pi^2 c^2 m^2}{e^3} \frac{f^2}{L_2 - L_1} \frac{1}{H_L}. \quad (2)$$

С помощью формулы (2) можно простым способом определять распределение по высоте электронной концентрации в ионосфере при вертикальных пусках полностью стабилизированных при свободном полете ракет. Для этого достаточно на Земле вблизи от места запуска ракеты принимать на антенну с линейной поляризацией радиоволны достаточно высокой частоты, излучаемые с вертикально запущенной ракеты с помощью линейно поляризованной антенны, и регистрировать амплитуды принятых сигналов. Так как координаты ракеты для каждого момента времени полета известны, то, зная время, за которое плоскость поляризации принятых сигналов повернулась на  $\pi$  (от одного амплитудного минимума до соседнего), можно определить  $L_2 - L_1$  и, зная  $H_L$ , найти  $N_{cp}$  на этом участке траектории ракеты.

Если ракета во время полета не стабилизирована, то измерения вращения плоскости поляризации радиоволн одной частоты нельзя использовать для измерения электронной концентрации; в этом случае для раз-

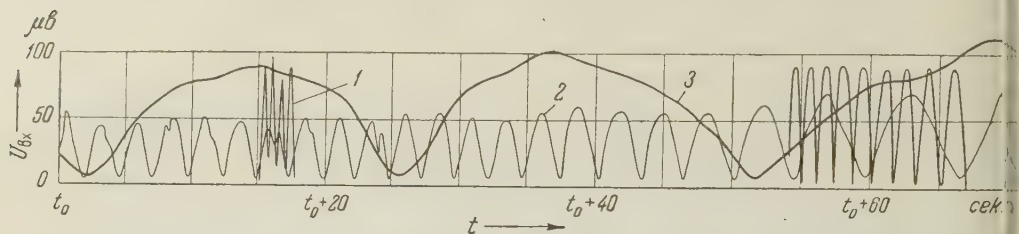


Рис. 1. Участок графика уровней сигналов с частотами  $f = 24$  МГц (1), 48 МГц (2) и 144 МГц (3), принимавшихся во время полета ракеты 27 VIII 1958 г. (кривая для сигнала 24 МГц приведена неполностью)

деления поворота плоскости поляризации радиоволн, создаваемого ионосферой, от поворота, создаваемого за счет вращения передающих антенн,

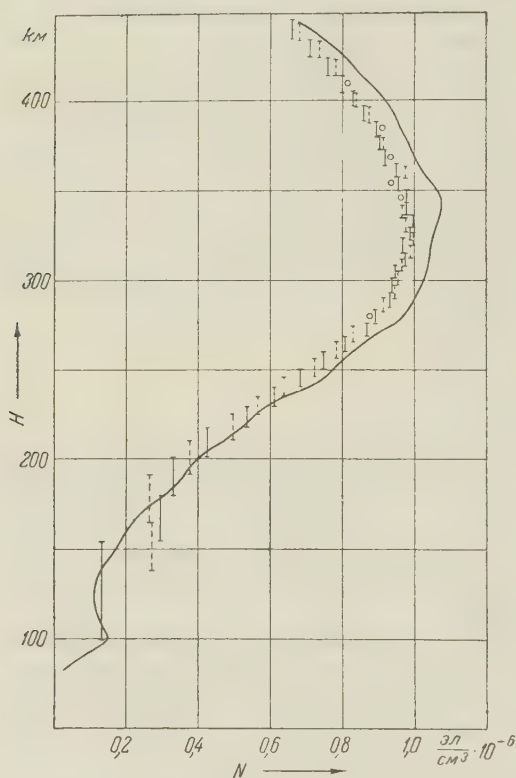


Рис. 2. Зависимость  $N_{\text{ср}}(H)$ , полученная 27 VIII 1958 г. Длины вертикальных отрезков соответствуют интервалам усреднения по высоте. Сплошные отрезки построены по практически совпадающим данным двух приемных пунктов, пунктирные — по данным третьего приемного пункта. Точка показывает совпадение значений для всех трех пунктов. Кривая, полученная по одновременным измерениям дисперсии радиоволн с частотами 48 и 144 МГц (2), приведена для сравнения

принятых сигналов на одном из участков траектории. На графиках от-  
тливо видна зависимость  $\theta \equiv \frac{1}{f^2}$  (в соответствии в (1)), не оставляю-

ная сомнений в том, что зарегистрированные колебания вызваны эффектом Фарадея.

По данным вертикальных пусков указанных ракет были проведены определения средних электронных концентраций на проходимых ракетами интервалах высоты, соответствующих повороту плоскости поляризации радиоволн на угол  $\theta = \pi$ . Для этого использовалась формула (2), в которую подставлялась величина вертикальной компоненты геомагнитного поля  $H_L$  в соответствии с имеющимися данными о величинах напряженности магнитного поля и магнитного наклона в районе пуска ракеты.

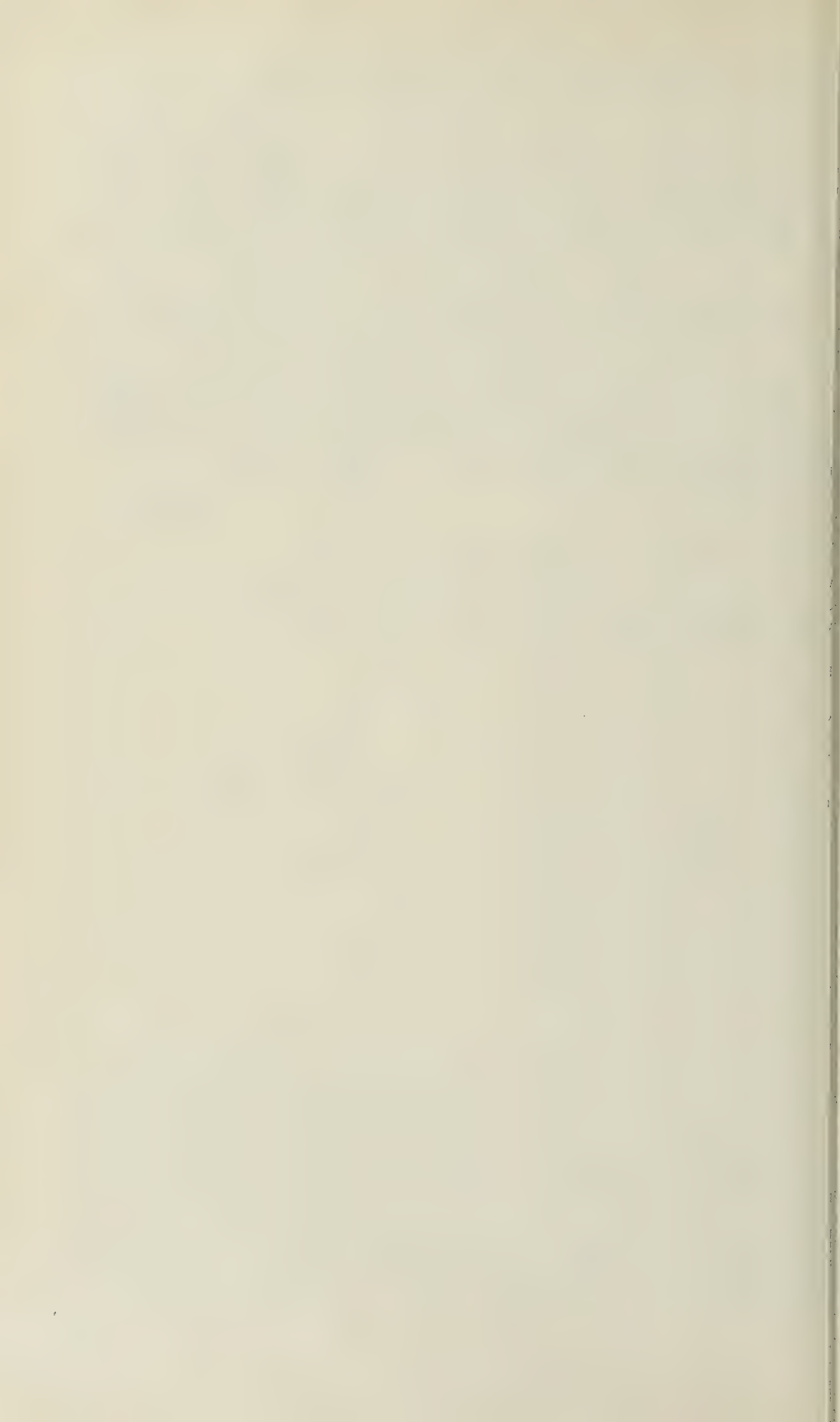
На рис. 2 приведено распределение по высоте электронной концентрации в ионосфере  $N_{cp}(H)$ , полученное указанным способом по данным пуска ракеты АН СССР, проведенного 27 VIII 1958 г. в средних широтах Европейской части СССР. Начало пуска в 8 час. 06 мин. Для построения рис. 2 использованы результаты регистрации уровней сигналов с частотой 48 Мгц.

Сравнение распределения электронной концентрации по высоте, полученного при пуске ракеты АН СССР 21 II 1958 г. (2), с распределением, полученным 27 VIII 1958 г., показывает заметное различие между ними, состоящее в том, что во втором случае убывание с высотой концентрации электронов над максимумом слоя  $F$  было существенно более медленным.

Поступило  
9 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Ш у к и н, Физические основы распространения радиоволн в ионосфере, М., 1940. <sup>2</sup> К. И. Г р и н г а у з, ДАН, 120, № 6, 1934 (1958).





А. Е. АГРОНОВ и В. Н. ЛУЗИКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРОФОРНОГО МАРГАНЦА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 11 II 1960)

Каталитические свойства металлического марганца в настоящее время изучены сравнительно мало. О. Шмидт (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), сравнивая активность ряда металлических черней, показал, что марганец весьма активен в реакции низкотемпературного гидрирования этилена; Г. К. Боресков с сотр. (<sup>3</sup>), изучавшие каталитическую активность марганца в виде небольших гранул в реакции взаимодействия кислорода с водородом, пришли к выводу, что марганец уступает по активности металлам восьмой группы периодической системы; Гудри (<sup>4</sup>) предложил использовать марганец, наряду с другими металлами, в качестве катализатора для беспламенного окисления топлива; Андерсон и Кембелл (<sup>5</sup>) установили, что марганцевая пленка совершенно неактивна в реакции обмена  $C_2H_6 + D_2$  и крекинга этана.

Ограниченное число работ, посвященных изучению каталитических свойств марганца, в значительной степени обусловлено тем, что этот металл трудно получить в виде пирофорной черни. В отличие от металлов восьмой группы, марганец может быть получен восстановлением окислов лишь при температурах выше  $1300^\circ$ ; при этом образующийся металл спекается и теряет активность. Поэтому для получения марганца мы воспользовались методикой, предложенной Гунтцем (<sup>6</sup>), Прелингером (<sup>7</sup>) и Шмидтом (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), основанной на термическом разложении в вакууме амальгамы марганца. Последняя, в свою очередь, получалась электролизом водного раствора хлористого марганца на ртутном катоде. Во избежание соприкосновения с воздухом полученная чернь непосредственно в приборе для разложения амальгамы, в условиях вакуума, заливалась абсолютным бензолом, под которым она в дальнейшем и сохранялась до внесения в каталитический реактор.

В целях установления степени чистоты полученной черни мы провели дополнительный опыт, получив небольшое количество марганца в соответствии с описанной выше методикой, но используя при электролизе в качестве катода ртуть, содержащую изотоп  $Hg_{203}$ . Сравнивая активность разбавленных азотнокислых растворов точно взятых навесок полученной черни и исходной ртути, мы установили, что образец, тренированный в вакууме  $10^{-6} - 10^{-7}$  мм рт. ст. при температуре  $340-380^\circ$  в течение 7 час., содержит около 0,03 ат. % Hg.

В соответствии с литературными данными, полученный таким способом марганец обладал высокой химической активностью. При быстром просасывании через слой свежеприготовленного образца смеси водорода с воздухом происходит экзотермическая реакция, сопровождающаяся вспышкой.

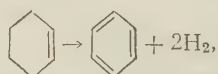
Нами была получена рентгенограмма марганцевой черни. Было показано, что при разложении амальгамы описанным способом получается  $\alpha$ -марганец, кристаллизующийся в сложной кубической решетке типа A-12, параметр которой  $a$  равен  $8,923 \pm 0,020 \text{ \AA}$  (литературные данные:  $a =$

$=8,894 \text{ \AA}^{(8)}$ ). Можно считать, что в данном случае образуется более рыхлая решетка, чем у металлического марганца, полученного другими способами. Следует заметить, что рентгенограмма не содержала ни одной линии, соответствующей окислам марганца или другим его соединениям. Ввиду того что пирофорный марганец окисляется не только кислородом, но и такими кислородсодержащими соединениями, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и даже  $\text{CO}$ , мы были вынуждены ограничить круг исследований каталитических свойств марганца реакциями дегидрирования и гидрирования углеводородов.

Опыты проводились в проточной системе с автоматической подачей вещества в реактор. Марганцевая чернь в количестве 23—23,5 мл вносилась в трубку способом, исключающим непосредственное соприкосновение ее с воздухом; бензол и воздух удалялись из системы на холоду в течение 2 час. электролитическим водородом, освобожденным от следов кислорода пропусканием газа через нагретую трубку с восстановленной медью. Объемная скорость подачи реагирующего вещества была равна 0,4. После каждого опыта, длительностью 30—40 мин., катализатор регенерировался водородом при температуре опыта в течение 1,5—2,0 час.

**Дегидрогенизация циклогексена.** Циклогексен, использованный в работе, был получен дегидратацией циклогексанола над сульфатом магния. В соответствии с литературными данными <sup>(9)</sup>, этот катализатор не вызывает изомеризации получающегося циклогексена с образованием метилциклопентена. Препарат имел константы: т. кип. 80,0—80,5°/736 мм;  $n_D^{22}$  1,4451;  $d_4^{20}$  0,8105. (Литературные данные <sup>(10)</sup>: т. кип. 83°/760 мм,  $n_D^{22}$  1,44507;  $d_4^{20}$  0,8102.)

Реакция исследовалась в интервале температур 320—400°. Процент превращения циклогексена определялся по количеству выделившегося водорода, если считать, что реакция идет исключительно по уравнению



а также по изменению количества непредельных углеводородов в жидком катализате (титрование бромлирующей смесью).

Газообразные продукты реакции анализировались на приборе ВТИ, причем было показано, что они на 98,5—99,5% состоят из водорода с примесью 0,5—1,5% предельных углеводородов. Спектр поглощения катализата, снятый в ультрафиолетовой области, показал наличие кроме исходного циклогексена бензола. Частот, характерных для циклогексадиена, не оказалось.

В течение первых 4—5 опытов активность катализатора не была стабильной и только в дальнейшем были получены воспроизводимые результаты. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Свежеприготовл. катализатор, $t = 380^\circ$	Катализатор со стабилизовавшейся активностью		
		$t = 322^\circ$	$t = 360^\circ$	$t = 397^\circ$
Превращение по водороду, %	60,0	2,0	5,0	13,6
Превращение по непредельн., %	40,0	2,5	5,6	13,7

Как видно, во-первых, для свежеприготовленного катализатора имеет место несовпадение процента превращения, определенного двумя названными способами; водород на данном катализаторе образуется не только

счет дегидрогенизации циклогексена; во-вторых, стабилизовавшийся катализатор значительно уступает по активности свежеприготовленному; третьих, процент превращения, вычисленный обоими способами для катализатора со стабилизовавшейся активностью, есть практически одна и та же величина. Это последнее может служить доказательством отсутствия протекающего параллельно дегидрогенизации необратимого катализа, так как в противном случае процент превращения, вычисленный по данным титрования, был бы выше вычисленного по водороду.

Нами была получена рентгенограмма работавшего в течение восьми часов катализатора. Было показано, что при работе происходит некоторое уплотнение решетки  $\alpha$ -марганца (параметр решетки  $a$  стал равным  $8,894 \pm 0,020$  Å) и, что более важно, наряду с линиями  $\alpha$ -марганца появилось большое количество ярких линий, соответствующих карбиду марганца состава  $Mn_{23}C_6$ . Параметр решетки этого вещества, рассчитанный из снимка ( $a = 10,57 \pm 0,03$  Å), в точности совпал с приведенным в литературе (14). В данной снимке также не было ни одной линии, характерной для какого-либо окисла марганца.

Таким образом, свежеприготовленный марганец не только катализирует реакцию дегидрогенизации циклогексена, но и крекирует его с образованием карбида марганца и дополнительного количества водорода. Нами была вычислена кажущаяся энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексена на карбидированном марганце:  $E = 19,3$  ккал/моль.

**Дегидрогенизация циклогексана.** Учитывая, что  $\alpha$ -марганец кристаллизуется не в гексагональной или кубической гранецентрированной сингонии, мы могли рассчитывать только на ступенчатую дегидрогенизацию циклогексана по реберному механизму (12).

Исходный циклогексан имел константы: т. кип.  $79-79,3^\circ/748$  мм;  $n_D^{20} 1,4268$ ;  $d_4^{20} 0,7785$ . (Литературные данные (13): т. кип.  $80,75^\circ/760$  мм;  $n_D^{20} 1,4263$ ;  $d_4^{20} 0,7786$ .)

Было показано, что в интервале температур  $440-500^\circ$  в очень незначительной степени происходит дегидрогенизация циклогексана с образованием циклогексена, о чем свидетельствовало выделение водорода и появление олефинов в катализате; однако выход не превышал 2,5%, считая на образующийся циклогексен. Отсутствие диена и бензола было доказано спектральным методом. В данном случае мы также наблюдали, что процент превращения, вычисленный по водороду, был выше, чем по данным титрования. Это свидетельствует о том, что часть образовавшегося циклогексена терепевает крекинг с выделением водорода.

**Дегидрогенизация этилбензола.** Представляло интерес выяснить, способна ли марганцевая чернь дегидрировать боковую цепь ароматических соединений. Нами был использован этилбензол, имеющий следующие константы: т. кип.  $133,2-133,8^\circ/749$  мм;  $n_D^{20} 1,4966$ ;  $d_4^{20} 0,8656$ . Литературные данные (13): т. кип.  $136,19^\circ/760$  мм;  $n_D^{20} 1,4959$ ;  $d_4^{20} 0,8670$ .)

Было установлено, что в интервале температур  $300-450^\circ$  марганец способен частично крекировать исходный углеводород с образованием углевода и водорода. Этот вывод был сделан нами на основании газового анализа, результатов титрования и разгонки жидкого катализата, а также исследования его в инфракрасной части спектра.

В работе было также показано, что пиррофорный марганец в интервале температур  $150-215^\circ$  практически не катализирует реакции гидрирования бензола и циклогексена.

Таким образом, в настоящей работе было установлено, что пиррофорный марганец катализирует реакцию дегидрогенизации циклогексена с образованием бензола, одновременно вызывая частичный крекинг исходного продукта с образованием карбида марганца и водорода. Энергия активации реакции дегидрогенизации на карбидированном марганце равна  $19,3$  ккал/моль.

Показано, что марганец практически не дегидрирует циклогексана этилбензола, а также не гидрирует бензола и циклогексена.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
8 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Schmidt, Chem. Rev., **12**, 363 (1933). <sup>2</sup> O. Schmidt, Zs. phys. Chem. A, **165**, 209 (1933). <sup>3</sup> Г. К. Бореков, М. Г. Слинко и др., ДАН, **94**, 713 (1954).  
<sup>4</sup> E. J. Houdry, Am. Pat., 2624172, Jan. 6 (1953); Chem. Abstr., **47**, 5668b (1953).  
<sup>5</sup> J. R. Anderson, C. Kemball, Proc. Roy. Soc., A, **223**, 361 (1954).  
<sup>6</sup> M. Guntz, Bull. Soc. Chim., **7**, Sér. 3, 275 (1892). <sup>7</sup> O. Prelinger, Monatsh., **14**, 353 (1893). <sup>8</sup> Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических соединений, М., 1950, стр. 298. <sup>9</sup> А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк и др., ДАН, **114**, 77 (1957). <sup>10</sup> Словарь органических соединений, **1**, М., 1949, стр. 598. <sup>11</sup> W. Epréscu, Chimia, **5**, 49 (1951). <sup>12</sup> А. А. Баландин, И. И. Брусов, ЖОХ, **7**, 18 (1937).  
<sup>13</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.—Л., 1953, стр. 132, 192.



Л. Б. ДАШКЕВИЧ

## ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ С ПОМОЩЬЮ НЕДОКИСИ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 I 1960)

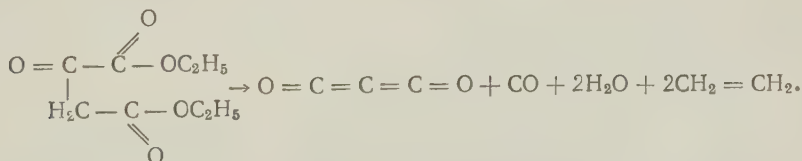
Недокись углерода является прекрасным малонирующим средством. С ее помощью в сравнительно мягких условиях получают различные замещенные малониламины, пиразолидины, диалкилмалонаты,  $\beta$ -дикетоны, карбоциклические и гетероциклические соединения и т. д. (<sup>1-11</sup>). Однако в течение продолжительного времени единственными методами получения недокиси углерода были синтезы недокиси из галоидангидридов малоновой кислоты и их дигалоидзамещенных (<sup>12, 13</sup>), а также пиролиз малоновой кислоты (<sup>14</sup>), малонowego эфира и ангидрида диацетилвинной кислоты (<sup>15, 16</sup>).

Это являлось основным препятствием к практическому использованию недокиси углерода как малонирующего реагента, так как вышеперечисленные способы получения либо исходят из малоновой кислоты и ее производных, либо дают весьма малый выход и сопряжены с экспериментальными трудностями.

Нами разработан новый способ получения недокиси углерода, который заключается в высокотемпературном пиролизе диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты в кварцевой трубке. Как показал эксперимент, применение катализаторов (платина, серебро) способствует загрязнению недокиси углерода карбометиленом, в то время как некаталитический пиролиз дает вполне удовлетворительный выход недокиси углерода и не ведет к образованию карбометилена как побочного продукта реакции.

Необходимо также отметить, что диэтиловый эфир щавелевоуксусной кислоты относится к доступным веществам. Он легко может быть получен конденсацией этилацетата и диэтилоксалата и производится нашей химической промышленностью.

Пиролиз диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты протекает по следующей схеме:



Получение малоновой кислоты и диалкилмалонатов не требует выделения жидкой недокиси углерода (т. кип. 6—7°). К высоким выходам этих продуктов приводит насыщение воды или соответствующих спиртов газобразной недокисью углерода, непосредственно поступающей из печи для

пиролиза. Авторы, изучавшие взаимодействие недоокиси со спиртами, предлагают проводить реакцию при небольшом нагревании (<sup>4</sup>).

### Экспериментальная часть<sup>b</sup>

Получение недоокиси углерода пиролизом диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты. Пиролиз ацетилендикарбоновой и щавелевоуксусной кислот, ангидрида ацетилоксималеиновой и ангидрида диацетилвинной кислот показал, что выход недоокиси углерода может быть повышен, если эти вещества подавать в печь в уксусноангидридном растворе. Это оказалось справедливым и в отношении диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты. В условиях наших экспериментов уксусный ангидрид не пиролизовался и в дальнейшем практически полностью регенерировался. Пиролиз проводился в трубчатой печи длиной 24 см. В печь вставлялась кварцевая трубка с внутренним диаметром 16 мм. С одной стороны трубка соединялась с капельной воронкой, снабженной обычным выравнивателем давления, с другой сообщалась с двумя последовательно соединенными промежуточными емкостями, которыми служили двухгорлые колбы с обратными змеевиковыми холодильниками. В колбах собирался уксусный ангидрид. Далее колбы соединялись с двумя последовательно расположенными приемниками, наполненными абс. эфиром и охлаждаемыми ледяной баней. Уксусноангидридный раствор диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты подавался на пиролиз равномерно и с такой скоростью, чтобы исключить возможность проскока недоокиси через эфир. При 0° в 100 мл абс. эфира растворяется 2,5 г недоокиси углерода. Как известно, эфирные растворы недоокиси углерода весьма стабильны. Даже при продолжительном кипячении концентрация продолжает соответствовать состоянию насыщения при температуре кипения эфира, что, по всей вероятности, объясняется образованием межмолекулярного соединения недоокиси углерода с диэтиловым эфиром. Выход недоокиси углерода определяется анилидным методом.

Пиролиз диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты осуществлялся при различных температурах в пределах от 650 до 900°. Наилучшие результаты были достигнуты при температурном режиме 850—875°. 10 г диэтилового эфира щавелевоуксусной кислоты в 70 мл уксусного ангидрида подавались в печь для пиролиза при 850° в течение 2 час. Выход недоокиси углерода 1,73 г (определено анилидным методом). В среднем выход недоокиси углерода, полученной при указанных условиях, составляет 45% от теоретического при расчете на диэтиловый эфир щавелевоуксусной кислоты.

Получение малоновой кислоты и ее некоторых эфиров. Реакция между малоновой кислотой, спиртами и фенолом проводилась при нагревании в пределах 60—70°. В качестве катализатора использовались 2—3 капли HCl. В воду, спирт или фенол через капиллярную трубку пропускалось рассчитанное количество газообразной недоокиси углерода. После пропускания недоокиси углерода в течение 1,5—2 час. смесь нагревалась еще 1 час и отсутствие недоокиси проверялось анилидным методом. Водный раствор малоновой кислоты, как это обычно делается, упаривался под небольшим вакуумом при 60—65°, а малоновые эфиры выделялись обычной или вакуумной перегонкой.

Для реакции с недоокисью углерода нами были использованы вода, метиловый, этиловый, пропиловый, *n*-бутиловый, циклогексильный и бензиловый спирт, а также фенол, которые брались в количестве 15—20 мл. В результате были получены: диметилмалонат с т. кип. 179° и выходом 96%, диэтилмалонат с т. кип. 198° и выходом 97%, дипропилмалонат с т. кип. 228°/764 мм и выходом 94%, ди-*n*-бутилмалонат с т. кип. 249—250°/761 мм и выходом 90%, дициклогексилмалонат с т. кип. 193—

194°/15 мм и выходом 61%, дибензилмалонат с т. кип. 234°/15 мм и выходом 38%, дифенилмалонат с т. пл. 48° (из петролейного эфира), т. кип. 209° и выходом 69%, малоновая кислота с т. пл. 129—130° и выходом 97%.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступило  
20 I 1960

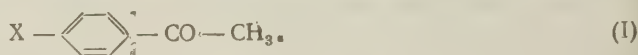
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Reyerson, K. Kobe, Chem. Rev., 7, 479 (1930). <sup>2</sup> M. Coenen, Angew. Chem., 61, 11 (1949). <sup>3</sup> Van Alphen, J. Rev. trav. chim., 43, 828 (1924). <sup>4</sup> G. Hagelloch, E. Feeß, Ber., 4, 731 (1951). <sup>5</sup> O. Diels, R. Beckmann, G. Tönies, Lieb. Ann., 439, 76 (1924). <sup>6</sup> A. H. Tracy, W. Ross, J. Biol. chem., 142, 871 (1942). <sup>7</sup> W. Ross, L. Green, J. Biol. chem., 137, 105 (1941). <sup>8</sup> Л. Б. Дашкевич, Е. И. Боксинер, ЖОХ, 28, 2845 (1958). <sup>9</sup> Л. Б. Дашкевич, Л. Н. Кузьменков, ЖОХ, 29, 2367 (1959). <sup>10</sup> Л. Б. Дашкевич, Б. Е. Куваев, ЖОХ, 29, 2369 (1959). <sup>11</sup> J. H. Billmann, C. Smith, J. Am. chem. Soc., 74, 3174 (1952). <sup>12</sup> A. Stock, H. Stolzenberg, Ber., 50, 498 (1917). <sup>13</sup> H. Staudinger, St. Bereza, Ber., 41, 4461 (1908). <sup>14</sup> Л. Б. Дашкевич, И. Петерек, Тр. Ленингр. химико-фармацевтич. инст., 5, 27 (1958). <sup>15</sup> E. Ott, K. Schmidt, Ber., 55, 2126 (1922). <sup>16</sup> C. Hurd, F. Pilgrim, J. Am. Chem. Soc., 55, 757 (1933).

З. Н. ПАРНЕС, В. И. ЗДАНОВИЧ  
и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

# О ПЕРЕДАЧЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ СОПРЯЖЕННЫМИ СИСТЕМАМИ

В предыдущей работе <sup>(1)</sup> мы показали, что уравнение Гамметта применимо к реакции изотопного обмена водорода. Этот вывод был сделан в результате изучения влияния заместителей на скорость изотопного обмена водорода метильной группы *n*-замещенных ацетофенонов (I).



Как известно, уравнение Гамметта устанавливает количественную связь между реакционной способностью соединений ряда бензола и природой заместителя  $\sigma$  пара- или мета-положениях

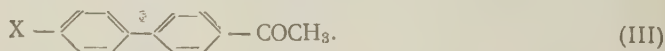
$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma \rho,$$

где  $k$  — константа скорости реакции (равновесия) замещенного соединения,  $k_0$  — константа скорости реакции (равновесия) незамещенного соединения,  $\sigma$  — константа заместителя, которая зависит только от природы заместителя и его положения в бензольном кольце,  $\rho$  — константа реакции.

Константа реакции  $\rho$  зависит, согласно Джаффе <sup>(2)</sup>, от трех факторов: 1) эффективности, с которой передается электронное влияние заместителя к реакционному центру; 2) чувствительности реакции к изменению электронной плотности у реакционного центра; 3) условий реакции.

Таким образом, сравнив значения  $\rho$  для одной и той же реакции при одинаковых условиях для молекул, обладающих различными системами сопряженных связей, можно количественно оценить эффективность передачи влияния заместителя через эти системы.

В данной работе было изучено влияние заместителей на скорость реакции водородного обмена пара-замещенных бензальацетона (транс) (II) и пара-замещенных 4'-ацетилдифенила (III)



Для этого были определены константы скорости реакции водородного обмена при 20°, которые рассчитывались по уравнению первого порядка, для бензальацетона, *n*-диметиламинобензальацетона, *n*-метоксибензальацетона, *n*-нитробензальацетона, *n*-хлорбензальацетона, *n*-бромбензальацетона (см. табл. 1) и для 4'-ацетилдифенила, 4-нитро-4'-ацетилдифенила, 4-бром-4'-ацетилдифенила, 4-метокси-4'-ацетилдифенила и 4-хлор-4'-ацетилдифенила (см. табл. 1). Условия реакции водородного обмена были те же, что и в случае пара-замещенных ацетофенона. Реакция проводилась в абсолютном этиловом спирте, содержащем дейтерий в гидроксильной группе, с этилатом натрия в качестве катализатора.



Таблица 1

Кетон	X (заместитель)	$k_{20^\circ}$ в сек <sup>-1</sup>	$\sigma$ -пара *
$X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	H	$(5,15 \pm 0,49) \cdot 10^{-5}$	0
	NO <sub>2</sub>	$(1,76 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	0,788
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	$(1,01 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	-0,83
	CH <sub>3</sub> O	$(2,48 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	-0,268
	Br	$(9,72 \pm 1,50) \cdot 10^{-5}$	0,232
	Cl	$(9,70 \pm 1,50) \cdot 10^{-5}$	0,227
$X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$	H	$(3,65 \pm 0,55) \cdot 10^{-5}$	0
	NO <sub>2</sub>	$(9,42 \pm 1,20) \cdot 10^{-5} **$	0,778
	CH <sub>3</sub> O	$(3,60 \pm 0,52) \cdot 10^{-5}$	-0,262
	Br	$(6,42 \pm 0,53) \cdot 10^{-5}$	0,232
	Cl	$(6,40 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$	0,227

\* Значения  $\sigma$ -пара взяты из таблицы Мак Даниэля и Брауна (4).

\*\* Ранее (1) было дано значение  $k_{20^\circ} = 6,69 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>, в настоящей работе оно уточнено.

Зависимость логарифма константы скорости реакции водородного обмена пара-замещенных бензальацетона (рис. 1) и пара-замещенных 4'-ацетилдифенила (рис. 2) от констант заместителя  $\sigma$ -пара является линейной. Таким образом, было показано, что уравнение Гамметта соблюдается и

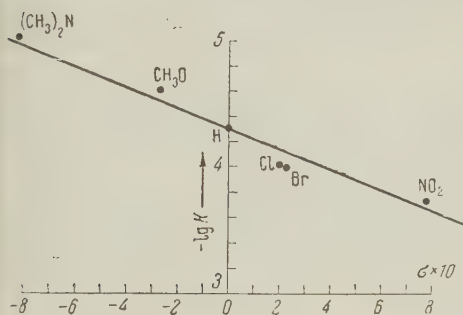


Рис. 1

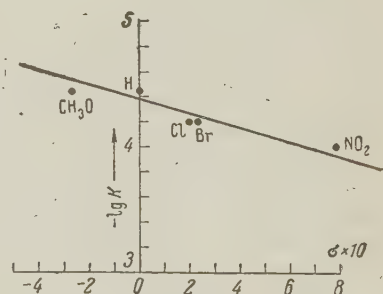


Рис. 2

для реакции водородного обмена пара-замещенных бензальацетона и пара-замещенных 4'-ацетилдифенила, так же как для пара-замещенных ацетофенона. Для всех исследованных нами систем были рассчитаны значения константы  $\rho$ , которые оказались равны: для системы ацетофенона (I) 1,6; для системы бензальацетона (II) 0,8; для системы 4'-ацетилдифенила (III) 0,4.

В рассматриваемых кетонах заместитель отделен от реакционного центра различными системами сопряженных связей, а именно бензольным кольцом, двойной связью, сопряженной с бензольным кольцом, и системой дифенила.

Сравнив между собой значения  $\rho$  для этих кетонов, можно, как указывалось выше, количественно оценить эффективность передачи влияния заместителей через бензольное кольцо, двойную связь, сопряженную с бензольным кольцом, и систему дифенила.

Примем значение  $\rho$  для системы ацетофенона за единицу, тогда получим относительные значения  $\rho$ : для системы ацетофенона (I) 1; для системы бензальацетона (II) 0,50; для системы 4'-ацетилдифенила (III) 0,25.

Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами, приведенными в работе Берлинера и Лиу (3), где рассчитаны относительные значения  $\rho$  для гидролиза (в 88,7% этаноле) этиловых эфиров заме-

щенных бензойных ( $\rho_{\text{отн}} = 1$ ), коричных ( $\rho_{\text{отн}} = 0,53$ ) и дифенилкарбоновых кислот ( $\rho_{\text{отн}} = 0,24$ ). Однако те же авторы приводят относительные значения  $\rho$  для диссоциации соответствующих кислот: бензойных ( $\rho_{\text{отн}} = 1$ ), коричных ( $\rho_{\text{отн}} = 0,47$ ), дифенилкарбоновых ( $\rho_{\text{отн}} = 0,37$ ), причем эти значения несколько отличаются как от относительных  $\rho$  для гидролиза эфиров так и от полученных нами данных для реакции изотопного обмена во дородо.

Итак, из сравнения относительных  $\rho$ , полученных нами для реакции изотопного обмена водорода пара-замещенных ацетофенона, бензальацетона и 4'-ацетилдифенила, и считая стерические факторы этих молекул в данной реакции одинаковыми, можно, вслед за Берлинером<sup>(3)</sup>, сделать вывод, что при реакции водородного обмена двойная связь, сопряженная с бензольным кольцом, передает лишь 0,50 электронного эффекта заместителя, а система дифенила только 0,25 этого эффекта по сравнению с одним бензольным кольцом.

### Экспериментальная часть

Реакция водородного обмена исследуемых кетонов проводилась в среде абс. дейтерозтанола (с содержанием дейтерия в гидроксиле 8—10 ат. %) с этилатом натрия в качестве катализатора (в виде раствора в дейтерозтаноле). Концентрация этилата натрия в реакционном растворе была равна 0,00036 *N*. Дейтерозтанол был взят в большом избытке: 1 моль кетона на 200—800 молей дейтерозтанола в зависимости от растворимости кетона. Специальные опыты показали, что в выбранных нами условиях скорость реакции водородного обмена не зависит от изменения количества дейтерозтанола в 2—4 раза.

Реакция водородного обмена прерывалась охлаждением до  $-80^\circ$ , при этом кетоны выпадали в осадок. Только в случае бензальацетона и *n*-хлорбензальацетона для прерывания реакции реакционная смесь выливалась в воду (объем воды в 25 раз больше объема пробы).

Определение содержания дейтерия проводилось капельным методом<sup>(5)</sup>.

Авторы считают своим долгом принести благодарность проф. А. И. Шатенштейну, Я. М. Варшавскому, Е. А. Яковлевой и О. П. Гей на большую помощь в освоении этого метода.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
15 III 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Н. Курсанов, В. И. Зданович, З. Н. Парнес, ДАН, **128**, № 6, 119 (1959). <sup>2</sup> H. H. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 191 (1953). <sup>3</sup> E. Berliner, L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2417 (1953). <sup>4</sup> D. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958). <sup>5</sup> А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева и др. Изотопный анализ воды, М., 1957.

Н. Н. СУВОРОВ, Л. В. СОКОЛОВА, В. М. РЫЖКОВА и Д. М. ЗАЙКИНА  
**МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЕ 21-АЦЕТАТОВ  
КОРТИКОСТЕРОИДОВ**

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 25 II 1960)

Микробиологические превращения стероидов привлекают широкое внимание исследователей вследствие огромной практической важности их для синтеза кортизона и его аналогов. К числу этих превращений в настоящее время относят окислительно-восстановительные процессы, происходящие при участии карбонильных и гидроксильных групп, гидроксилирование стероидного ядра и боковой цепи, дегидрирование, отщепление боковой цепи и расщепление колец стероида (<sup>1</sup>). В ходе блестящих работ Питерсона и сотр. было выяснено, что гидроксилирование стероидов, содержащих ацетоксигруппы, при помощи несовершенных грибов сопровождается одновременным дезацетилизацией этих соединений (<sup>2</sup>). С другой стороны, некоторые бактерии, например *Corynebacterium simplex*, способны дегидрировать 21-ацетаты кортикостероидов без омыления ацетильной группы (<sup>3</sup>).

При изучении вопросов микробиологического дегидрирования кортикостероидов мы обнаружили, что выделенная нами культура (ВНИХФИ-1), по своим морфологическим и биохимическим свойствам принадлежащая к группе *Bacillus megatherium*, обладает способностью дезацетилировать ацетат кортизона в свободный кортизон. Дальнейшие исследования показали, что это дезацетилирование является специфическим для 21-ацетатов стероидов, содержащих диоксиацетонную цепочку (кортизон, вещество «S» Рейхштейна, 4,5 β-дигидрокортизон, Δ<sup>1</sup>-дегидрокортизон). В случае ацетата дезоксикортикостерона (кетольная цепь вместо диоксиацетонной) дезацетилирование протекает медленно и частично. Ацетоксигруппы в положениях 3β, 11α, 17β не омыляются. Никаких других превращений, как-то: гидроксилирования, восстановления, дегидрирования и т. д., наш штамм, по крайней мере в случаях кортикостероидов, не вызывает. В этом отношении особый интерес представляет недавно опубликованная работа Херцога и сотр. (<sup>4</sup>), показавших, что выделенный ими штамм *Bac. megatherium* (Schering 41 ATCC № 13368) обладает способностью вводить 15β-гидроксильную группу в вещество «S» Рейхштейна и прогестерон, а также восстанавливать Δ<sup>1,2</sup>-двойную связь в дегидрокортизоне и дегидрокортизоле. В настоящее время нами изучается поведение нашего штамма по отношению к стероидам, не содержащим ацетоксигрупп.

**Экспериментальная часть**

Дезацетилирование при помощи штамма ВНИХФИ-1 проводилось на среде, состоящей из дрожжевого экстракта (0,5%) и глюкозы (0,5%). Опыты велись в стеклянном ферментаторе, снабженном мешалкой, внутренним обогревом и трубкой для подачи стерильного воздуха. Температура (28°) и скорость подачи воздуха регулировались автоматически. Соотношение воздуха и объема среды равно 1 : 1 в 1 мин.



При соблюдении асептических условий в ферментатор загружают культуральную жидкость, содержащую смыв штамма ВНИХФИ-1, выращенного в течение 48 час. на агаровых матрасах. Затем через капельную воронку прибавляют ацетоновый раствор стероида (на 1 г последнего берут 45 мл ацетона и 8 л культуральной жидкости). Длительность процесса дезацетилирования для различных стероидов варьирует от 24 до 48 час. Конец реакции определяется методом хроматографии на бумаге (система формамид — бензол).

Продукт реакции извлекают хлороформом. После отгонки последнего остаток кристаллизуют из соответствующего растворителя. Все полученные при дезацетилировании вещества по данным и.-к. спектроскопии оказались идентичными заведомым образцам соответствующих стероидов.

Ацетат кортизона. При дезацетилировании 1,00 г в течение 24—28 час. получают 0,81 г (90% от теории) свободного кортизона с т. пл. 226—227° (из спирта).  $[\alpha]_D^{20} = +215^\circ$  (0,5% раствор в спирте).  $\lambda_{\text{макс}} = 238 \text{ мμ}$ ,  $\log \varepsilon = 4,406$ .

Ацетат  $\Delta^1$ -дегидрокортизона (преднизон-ацетат). 1,00 г препарата подвергают ферментационному процессу в течение 24—28 час. Выход свободного  $\Delta^1$ -дегидрокортизона (преднизона) 0,65 г (73% от теории). Т. пл. 228,5—230° (из изопропилового спирта),  $[\alpha]_D^{20} = +178^\circ$  (1% раствор в диоксане),  $\lambda_{\text{макс}} 238 \text{ мμ}$ ,  $\log \varepsilon = 4,193$ .

Ацетат вещества «S» Рейхштейна. Процесс ведут 24—28 час. Из 1,00 г получают 0,83 г (93% от теории) свободного гормона. Т. пл. 210—212° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{20} = +124^\circ$  (1% раствор в диоксане),  $\lambda_{\text{макс}} 240 \text{ мμ}$ ,  $\log \varepsilon = 4,24$ .

Ацетат 4,5  $\beta$ -дигидрокортизона. 1,00 г стероида подвергают микробиологическому дезацетилированию в течение 48 час. Получают 0,60 г (67% от теории) дигидрокортизона. Т. пл. 227—229° (из бутилацетата),  $[\alpha]_D^{20} = +88,8^\circ$  (1% раствор в диоксане).

Ацетат дезоксикортикостерона. При проведении ферментационного процесса с 1 г препарата полученное вещество, по данным хроматографии на бумаге, является смесью дезоксикортикостерона и его ацетата. Выделенное вещество (0,5 г) при ацетилировании уксусным ангидридом в пиридине дает 0,6 г ацетата дезоксикортикостерона. Т. пл. 155—156° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{20} = +183^\circ$  (1% раствор в хлороформе),  $\lambda_{\text{макс}} = 240 \text{ мμ}$ ,  $\log \varepsilon = 4,205$ .

Ацетат  $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$ -она-20 при ферментации в течение 48 час. выделен в неизменном состоянии (выход 60%). Т. пл. 146—147°,  $[\alpha]_D^{20} = +21,9^\circ$  (1% раствор в спирте).

Ацетат 11 $\alpha$ -оксипрогестерона возвращается в неомыленном виде (выход 76%) при проведении ферментационного процесса в течение 48 час. Т. пл. 173—175°,  $[\alpha]_D^{20} = +138^\circ$  (1% раствор в ацетоне)  $\lambda_{\text{макс}} = 240 \text{ мμ}$ ,  $\log \varepsilon = 4,20$ .

Ацетат и пропионат тестостерона также не претерпевают микробиологического дезацетилирования и возвращаются через 48 час. на 50 и 65% соответственно.

Во всех последних 4 случаях свободный оксистероид методом хроматографии на бумаге обнаружен не был.

Всесоюзный научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт  
им. С. Орджоникидзе

Поступило  
22 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Eppstein, P. Meister et al., Vitamins and Hormones, 14, 359 (1956).  
<sup>2</sup> S. Eppstein, P. Meister et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 408 (1953).  
<sup>3</sup> A. Nobile, W. Charney et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 4184 (1955). <sup>4</sup> H. Herzog, M. Gentles et al., J. Org. Chem., 24, 691 (1959).



В. В. АЛЕКСАНДРОВ и Ю. А. ЕРШОВ

# СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ К<sub>J</sub> В ЭТАНОЛЕ И АЦЕТОНЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 II 1960)

Свободная энергия сольватации К<sub>J</sub> ( $A_x$ ) в этиловом спирте может быть рассчитана <sup>(1)</sup> по значению э. д. с. цепи с переносом. Но этот метод расчета держит в себе ошибку, так как трудно учесть диффузионный и межфазовый скачки потенциала. Данных о величине  $A_x$  для К<sub>J</sub> в ацетоне, так же как и для других солей, не имеется. В предлагаемой работе для определения свободной энергии сольватации К<sub>J</sub> в этиловом спирте и ацетоне мы применили цепь без переноса (Hg)K | раствор KJ | AgJ, Ag. Экспериментально эта цепь осуществлена нами в виде ячейки, приведенной на рис. 1. Конструкция ячейки предусматривает регулировку известных пределах давления водорода в сосуде с исходной амальгамой, надежную изоляцию израсходованной при измерении амальгамы и замену капилляра. Амальгама калия и йодсеребряные электроды готовились так же, как описано в работах <sup>(2,3)</sup>. Применявшиеся растворители и К<sub>J</sub> готовились очисткой продажных продуктов марки х. ч. и по своим физическим свойствам отвечали литературным данным. Измерение э. д. с. производилось с помощью потен-

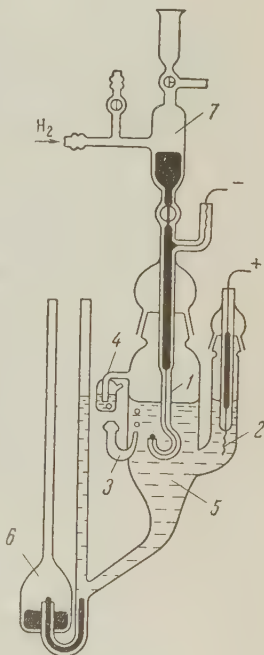


рис. 1. Электролитическая ячейка для измерения э. д. с. 1 — капилляр амальгамного электрода; 2 — йод-серебряный электрод; 3 — впуск водорода в раствор; 4 — выход водорода; 5 — сосуд с исследуемым раствором (объем раствора 35 мл); 6 — сосуд для собирания израсходованной амальгамы; 7 — сосуд с исходной амальгамой

циометра типа Р-375 при 25°. При измерениях через раствор К<sub>J</sub> постоянно работировался сухой, тщательно очищенный водород. Результаты измере-

Таблица 1

Э. д. с. цепи (Hg)K | раствор К<sub>J</sub> | AgJ, Ag при различных концентрациях К<sub>J</sub>

Раствори- тель	$m$ , моль/кг	Э. д. с., в	Раствори- тель	$m$ , моль/кг	Э. д. с., в
Вода	0,1000	1,8393	Ацетон	0,02547	1,448
	0,0100	1,9497		0,01274	1,465
Этанол	0,02547	1,660		0,00637	1,498
	0,01274	1,688		0,003185	1,526
	0,00637	1,714		0,001592	1,552
	0,003185	1,736			

ний э. д. с. цепи  $(\text{Hg})\text{K}|\text{раствор KJ}|\text{AgJ}$ ,  $|\text{Ag}$  при различных концентрациях KJ в воде, этиловом спирте и ацетоне приведены в табл. 1.

Путем обычно применяемой графической экстраполяции <sup>(4)</sup> нами получены значения нормальных потенциалов ( $E_0$ ) названной цепи в указанных растворителях (в воде  $E_0$  получено путем расчета по измеренной э. д. с. значениям коэффициентов активности <sup>(5)</sup>). Величины  $E_0$  приведены в табл.

Таблица 2

Свободная энергия сольватации KJ в растворителях

Растворитель	$E_0$ , в	$A_x$ , ккал/мол
Вода	1,709	137,4*
Этанол	1,425	130,9
Ацетон	1,208	125,85

\* По данным <sup>(1)</sup>.

Величина  $A$  для KJ в этиловом спирте, рассчитанная по э. д. с. цепи переносом <sup>(1)</sup>, равна 131,5 ккал/моль. Следует отметить, что изменение свободной энергии сольватации KJ при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к этанолу и ацетону симбатно изменению этой величины для HCl в тех же растворителях.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
19 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Харьков, 1959. <sup>2</sup> Б. П. Никольский, М. Захарьевский и др., Сборн. практических работ по физической химии, в. 1, Л., 1951. <sup>3</sup> В. В. Оуэн, J. Am. Chem. Soc., 57, 1526 (1946). <sup>4</sup> Н. А. Измайлов, В. В. Александров, ЖФХ, 31, 2619 (1957). <sup>5</sup> Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952, стр. 524.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. БАБЕРКИН, Н. П. КРУШИНСКАЯ и М. А. ПРОСКУРНИН

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ  $\text{CCl}_4$  В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 17 II 1960)

В ряде работ (<sup>1-5</sup>) было показано, что радиационный выход окисления или восстановления неорганических веществ в водном растворе может быть увеличен в несколько раз, если в облучаемой системе присутствует твердое вещество. Применявшиеся в этих работах твердые вещества представляли собой металлы, окислы и сульфиды металлов. Можно было ожидать, что твердые вещества окажут аналогичное действие в условиях облучения и на процессы, происходящие в водных растворах органических веществ. Однако сведений по данному вопросу в литературе не имеется.

Настоящее сообщение посвящено описанию наших опытов, в которых исследовались условия, когда твердое вещество ускоряет разложение органического соединения в водном растворе под действием  $\gamma$ -излучения. Для этого была выбрана система, состоящая из  $\text{CCl}_4$  и воды (в отношении 1:2) и твердого вещества, количество которого менялось от 1,4 до 20% по весу. В качестве твердых веществ применялись уголь (карболен), силикагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}_2\text{O}$ . Источником  $\gamma$ -излучения служил  $\text{Co}^{60}$  мощностью дозы  $4 \cdot 10^{16}$  эв/сек. Облучение смеси проводилось в стеклянном сосуде, снабженном барботером для продувания соответствующего газа (кислорода или азота). Температура облучения  $8 \div 10^\circ \text{C}$ .

После облучения реакционная смесь разделялась. Твердое вещество промывалось 12% раствором аммиака. Концентрация ионов  $\text{Cl}^-$ , как степень разложения  $\text{CCl}_4$ , определялась потенциометрическим титрованием раствором  $\text{AgNO}_3$ . Общее количество ионов  $\text{Cl}^-$ , образовавшихся при облучении, представляло собой сумму содержания их в воде и 2—3 аммиачных промывках твердого вещества.

Нами были исследованы зависимости количества образующегося  $\text{Cl}^-$  от дозы облучения при различном содержании твердого вещества в облучаемой смеси. Результаты опытов для силикагеля приведены на рис. 1. Кривая 1 на этом рисунке относится к смеси  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  без твердого вещества, кривые 2, 3, 4 и 5 к смесям, в которых содержание силикагеля было соответственно 1,4; 7,7; 14,2 и 20% по весу. Из рис. 1 видно, что присутствие силикагеля в количестве всего лишь 1,4% приводит к возрастанию концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  в облучаемой смеси. Каждое последующее увеличение процентного содержания силикагеля также способствует увеличению концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ , однако приращение концентрации  $\text{Cl}^-$  не пропорционально количеству добавленного твердого вещества. Аналогичные зависимости концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  от дозы облучения наблюдаются и для других твердых веществ.

Влияние природы твердого вещества на процесс радиационного разложения  $\text{CCl}_4$  в водном растворе хорошо видно из рис. 2, где приведены кривые зависимости количества образующегося  $\text{Cl}^-$  от дозы облучения для всех исследованных нами твердых веществ. Количество твердого вещества во всех случаях было 7,7%.

Все твердые вещества по своей способности увеличивать выход ионов  $\text{Cl}^-$  располагаются в следующей последовательности:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , уголь,  $\text{Si}_2\text{O}$ . Каждое из приведенных твердых веществ без одновременного воздействия излучения не производит в исходной смеси никаких химических изменений, т. е. темновой каталитический эффект отсутствует. Каталитическая активность твердых веществ, предварительно облученных, также не изменяется.

Для того чтобы выяснить, чем обусловлено ускорение процесса разложения  $\text{CCl}_4$  в системе с твердой фазой — присутствием ли твердого ве

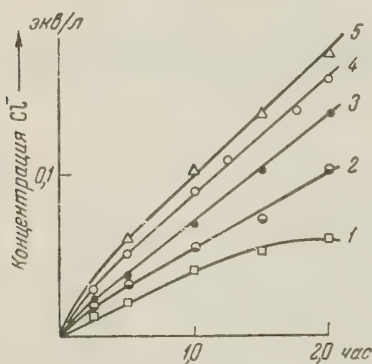


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  от дозы облучения. Мощность дозы  $4,0 \cdot 10^{16}$  эв/сек. 1 — система  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ ; то же в присутствии: 2 — 1,4; 3 — 7,7; 4 — 14,2; 5 — 20,0% силикагеля

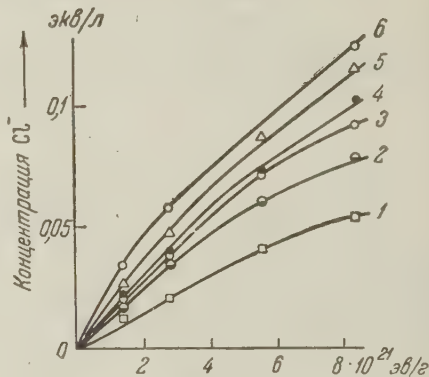


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  от дозы облучения: 1 — система  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ ; то же в присутствии: 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 — силикагеля, 4 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 — угля, 6 —  $\text{Si}_2\text{O}$  (7,7% по весу)

щества или присутствием кислорода, — были проведены опыты с продуванием азота. Результаты опытов для системы без твердой фазы приведены в табл. 1. Было установлено, что кислород не принимает участия в процессе разложения  $\text{CCl}_4$ , так как замена кислорода азотом не изменяет выход ионов  $\text{Cl}^-$ . Начальный выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  в системе  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  примерно

Таблица 1

Система  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$

№ п. п.	Продувание $\text{O}_2$			Продувание $\text{N}_2$		
	доза $\times 10^{-11}$ эв/36 г	концентр. $\text{Cl}^- \times 10^3$ экв/л	выход ионов $\text{Cl}^- / 100$ эв	доза $\times 10^{-11}$ эв/36 г	концентр. $\text{Cl}^- \times 10^3$ экв/л	выход ионов $\text{Cl}^- / 100$ эв
1	1,38	1,24	10,8	1,23	1,15	11,0
2	2,76	2,08	9,0	2,52	2,32	11,0
3	5,52	4,12	9,0	5,04	4,24	10,0
4	8,28	5,27	7,6	7,56	6,03	9,65

в 3 раза меньше (0,07 молекулы/100 эв), чем в опытах с продуванием азота. Характерно, что как в опытах с продуванием азота, так и в опытах с продуванием кислорода концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  уменьшается с ростом дозы облучения.

Как видно из табл. 2, введение твердого вещества ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , уголь) в систему для облучения увеличивает концентрацию ионов  $\text{Cl}^-$  только в присутствии кислорода.

При облучении системы  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O} -$  твердое вещество с продуванием азота концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  практически не отличается от концентрации



Система  $\text{CCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ —1 г твердого вещества

№№ п. п	Продувание $\text{O}_2$				Продувание $\text{N}_2$			
	тв. вещ.	доза $\times 10^{-21}$ эв/37 г	концентр. $\text{Cl}^- \times 10^3$ экв/л	выход ионов $\text{Cl}^-/100$ эв	тв. вещ.	доза $\times 10^{-21}$ эв/37 г	концентр. $\text{Cl}^- \times 10^3$ экв/л	выход ионов $\text{Cl}^-/100$ эв
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,33	1,62	14,6	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,33	1,12	10,2
2		2,66	2,90	13,0		2,66	2,28	10,3
3		5,32	5,33	12,0		5,32	4,18	9,5
4		7,98	6,37	9,6		7,98	7,15	10,7
5	Уголь	1,33	1,95	17,6	Уголь	1,33	1,3	11,7
6		2,66	3,95	17,6		2,66	2,64	11,9
7		5,32	6,66	15,0		5,32	4,52	10,9
8		7,98	9,70	15,0		7,98	6,54	9,9
9	$\text{Cu}_2\text{O}$	1,33	3,62	32,7	$\text{Cu}_2\text{O}$	1,33	2,6	23,5
10		2,66	4,46	20,1		2,66	4,2	19,0
11		5,32	7,87	18,0		5,32	7,00	15,8
12		7,98	12,00	18,0		7,98	7,85	11,8

ионов  $\text{Cl}^-$  в системе без твердой фазы. В этом случае твердое вещество является балластом, поглощающим энергию  $\gamma$ -излучения, но не передающим этой энергии компонентам смеси. Во всех исследованных системах выход перекиси водорода как в присутствии азота, так и в присутствии кислорода очень мал, но в отличие от системы без твердого вещества концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе растет с ростом дозы облучения. В отличие от приведенных выше твердых веществ  $\text{Cu}_2\text{O}$  увеличивает концентрацию ионов  $\text{Cl}^-$  даже при облучении системы с продуванием азота. Выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  достигает 2 молекулы/100 эв.

Полученные экспериментальные данные показывают, что необходимым условием для увеличения радиационного выхода разложения органического вещества в водном растворе, для большинства изученных систем, является одновременное присутствие в облучаемой системе кислорода и твердого вещества — катализатора. Возможно, что на поверхности твердого тела происходит превращение кислорода в более активную форму, способную к реакциям с адсорбированными молекулами компонентов смеси. Реакции на поверхности, по-видимому, специфичны для каждого твердого вещества и будут определяться его электрическими и адсорбционными свойствами.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
10 II 1960

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Веселовский, Н. Б. Миллер, Д. М. Шуб, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 49. <sup>2</sup> В. И. Веселовский, Г. С. Тюрников, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 61. <sup>3</sup> А. О. Аллен, Д. М. Кофрей, Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 135. <sup>4</sup> М. Haissinsky, A. M. Rujo, C. R., 240, 2530 (1955). <sup>5</sup> Д. М. Шуб, Г. С. Тюрников, В. И. Веселовский, Тр. 1 Всесоюз. совещ. по радиационной химии. Изд. АН СССР, 1958, стр. 160.

Ф. И. ВИЛЕСОВ  
ФОТОИОНИЗАЦИЯ ПАРОВ СОЕДИНЕНИЙ, МОЛЕКУЛЫ  
КОТОРЫХ СОДЕРЖАТ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 I 1960)

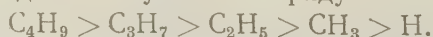
Наиболее точные значения потенциалов ионизации некоторых простых альдегидов и кетонов были получены спектроскопическим методом Прайсом и Уолшем <sup>(1)</sup>. Ими же было показано, что первые потенциалы ионизации алифатических соединений, содержащих карбонильную группу, обусловлены отрывом одного из необобщенных *p*-электронов кислорода карбонильной группы. Так как в этих соединениях электрон, вырываемый при ионизации, принадлежит к числу электронов, локализованных у атома кислорода, то величина потенциала ионизации зависит от плотности электронного облака в окрестности последнего. Такое обстоятельство открывает возможность с помощью потенциалов ионизации проследить взаимное влияние атомов и радикалов, входящих в сложную молекулу.

Для определения потенциалов ионизации в данной работе нами использовалась методика, описанная ранее <sup>(2)</sup>. Полученные значения потенциалов ионизации собраны в табл. 1 и 2.

Таблица 1  
Первые потенциалы ионизации альдегидов и кетонов

Соединение	Потенциал ионизации, эв	Разность, эв	Соединение	Потенциал ионизации, эв
Формальдегид $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	10,90 ± 0,03	0,7	Пропил-бутилкетон $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	9,10 ± 0,05
Ацетальдегид $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	10,20 ± 0,03		Диизобутилкетон $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	9,04 ± 0,03
Диметилкетон $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9,71 ± 0,03	0,51	Циклопентанон $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	9,42 ± 0,03
Метил-этилкетон $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9,54 ± 0,03	0,17	Циклогексанон $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	9,14 ± 0,03
Метил-пропилкетон $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9,47 ± 0,03	0,07	Пинаколин $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array}$	9,18 ± 0,03
Метил-бутилкетон $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	9,44 ± 0,03	0,03	Пивалон $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array}$	8,65 ± 0,03
Метил-гексилкетон $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	9,40 ± 0,03		Камфора $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \end{array}$	8,76 ± 0,03
Дипропилкетон $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	9,12 ± 0,03			

В алифатических соединениях возможен только такой тип взаимодействия, который по классификации химиков получил название положительного индукционного эффекта (+I). По существующим представлениям индукционное взаимодействие убывает в ряду



Потенциалы ионизации, приведенные в табл. 1, хорошо согласуются с таким представлением.

Если считать, что изменение потенциалов ионизации в приведенном ряду является линейной функцией индукционного эффекта, то, рассматри-

каждый последующий член ряда как метил-замещенный предыдущего, легко видеть, что индукционное взаимодействие уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния между метильной и карбонильной группами. Действительно, замещение атома водорода в формальдегиде группой  $\text{CH}_3$  приводит к уменьшению потенциала ионизации на 0,7 эв.

Таблица 2

Потенциалы ионизации

Соединение	Потенциал ионизации, эв	Соединение	Потенциал ионизации, эв
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$10,90 \pm 0,03$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$10,20 \pm 0,03$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$10,20 \pm 0,03$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$9,71 \pm 0,03$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$10,16 \pm 0,03$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$9,65 \pm 0,03$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$11,05 \pm 0,03$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$10,38 \pm 0,03$
		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

Вторая группа  $\text{CH}_3$ , непосредственно присоединенная к карбонильной группе, снижает потенциал ионизации еще на 0,5 эв. Если в диметилкетоне один из атомов водорода заменить группой  $\text{CH}_3$ , то она будет находиться уже на расстоянии от карбонильной группы, удвоенном по сравнению с тем же расстоянием в ацетальдегиде, и понижение потенциала ионизации должно быть в 4 раза меньше, что и наблюдается на опыте.

Потенциалы ионизации более высоких членов ряда также подчиняются этой закономерности, и мы можем написать приближенное соотношение

$$\Delta I_p \simeq \frac{\text{const}}{[l(n+1)]^2},$$

где  $\Delta I_p$  — разность потенциалов ионизации между двумя соседними членами ряда;  $l(n+1)$  — относительное расстояние между карбонильной группой и атомом водорода, который замещается на метильную группу, причем образуется  $(n+1)$  член ряда.

Такая зависимость справедлива не только для линейных предельных кетонов, но и для более сложных разветвленных кетонов, потенциалы ионизации которых приведены в табл. 1. Рассмотрение значений первых потенциалов ионизации этих соединений показывает, что обратная пропорциональность разности потенциалов ионизации квадрату расстояния между замещающей метильной группой и карбонильной группой с хорошей точностью подчиняется правилу аддитивности. Действительно, пинаколин можно рассматривать как ацетон, в котором 3 атома водорода замещены метильными группами. Замещение атома водорода одной метильной группой в ацетоне приводит к уменьшению потенциала ионизации на 0,17 эв. Значит, потенциал ионизации пинаколина должен быть на 0,51 эв меньше потенциала ионизации ацетона, т. е. 9,20 эв; на опыте имеем  $9,18 \pm 0,03$  эв. Аналогичное рассмотрение пивалона, который можно рассматривать как ацетон, в котором все 6 атомов замещены метильными группами, приводит нас к потенциалу ионизации 8,69 эв; на опыте имеем  $8,65 \pm 0,03$  эв.

Обсуждаемые закономерности, по-видимому, справедливы не только для кетонов, где имеет место только положительный индукционный эффект, но и для их галогидных производных, где имеет место отрицательный индукционный эффект ( $-I$ ), который должен приводить к повышению потенциала ионизации. Для иллюстрации приведем потенциалы ионизации хлорацетона  $9,91 \pm 0,03$  эв и дихлорацетона  $10,12 \pm 0,03$  эв, которые

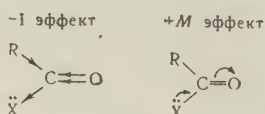


измерены нами в данной работе. Значение потенциалов ионизации э соединений соответственно на 0,20 и 0,41 эв выше потенциала иониза ацетона, равного 9,71 эв.

Найденные из опыта закономерности могут быть использованы не то ко для выяснения взаимных влияний функциональных групп в молекул но и для оценки потенциалов ионизации более сложных предельных кетон

В табл. 2 представлены потенциалы ионизации некоторых альдегид кетонов, амидов и кислот. В последних двух случаях кроме индукционн эффекта имеет место эффект сопряжения. Так как  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ -группы ладают ббльшим электронным сродством, чем атом водорода, то напра ние индукционного эффекта будет противоположно случаю алифатичес радикалов ( $-I$ ). Эффект сопряжения, имеющий в данном случае знак, п тивоположный индукционному эффекту, обусловлен подвижностью с бодных пар электронов атомов заместителей, которые включаются в орб атома кислорода карбонильной группы, увеличивая сосредоточенную ок него электронную плотность.

Оба эффекта в амидах и кислотах можно изобразить схематичес



$X$  обозначает группу  $\text{NH}_2$  или  $\text{OH}$ . Так как эти эффекты вызывают смещение электронов в противоположных направлениях, то по велич потенциалов ионизации можно судить о том, какой эффект преобладает

Как видно из табл. 2, потенциалы ионизации формамида и ацетамин соответственно на 0,74 и 0,55 эв меньше, чем формальдегида и ацетальдегида, и даже несколько меньше потенциалов ионизации ацетальдегида и диметилкетона (соответственно на 0,04 и 0,06 эв). Это указывает на п обладание положительного эффекта сопряжения, обогащающего электр ную плотность атома кислорода в карбонильной группе. Рассмотрев потенциалов ионизации кислот указывает, что для них, наоборот, пре ладает действие отрицательного индукционного эффекта, т. е. происход смещение электронного заряда к гидроксильному атому кислорода. Э выводы находятся в согласии с тем, что по химическим данным <sup>(3)</sup> о ложительный эффект сопряжения уменьшается в ряду



а отрицательный индукционный эффект уменьшается в ряду



Отметим, что в работе <sup>(4)</sup> были измерены потенциалы ионизации эт же соединений электронным ударом, причем полученные данные знач тельно отличаются от наших. Авторы, анализируя свои результаты, п рписывают амидам отрицательный индукционный эффект, превышающ эффект сопряжения, что явно не согласуется с понижением основно группы  $\text{NH}_2$  в амидах по сравнению с аминами.

Работа выполнена под руководством акад. А. Н. Теренина.

Физический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
10 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. C. Price, J. Chem. Phys., **3**, 256 (1935); A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc., **18** 176 (1946); T. M. Sugden, A. D. Walsh, Nature, **148**, 373 (1941). <sup>2</sup> Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН, **115**, 744 (1957); Ф. И. Вилесов, Приборы и методы эксп., № 4, 89 (1958). <sup>3</sup> О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, **1956**; А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, **1954**. <sup>4</sup> K. Higasi, I. Omira, H. Baba, Nature, **178**, 652 (1956).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. И. ГОРБАНЬ и А. Б. НАЛБАНДЯН

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
РЕАКЦИЙ АТОМОВ ВОДОРОДА С УГЛЕВОДОРОДАМИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 5 II 1960).

Знание величин констант элементарных реакций и энергий активации атомов водорода с углеводородами представляет теоретический и практический интерес. Эти реакции играют существенную роль в процессах окисления и крекинга углеводородов.

Для определения константы реакций



и ее энергии активации Н. Н. Тихомирова и В. В. Воеводский <sup>(1)</sup> использовали явление понижения второго предела самовоспламенения водородо-кислородных смесей в присутствии небольших добавок высших гомологов метана и некоторых непредельных углеводородов. Необходимым условием применимости этого метода является принятое авторами предположение о том, что образующиеся в ходе реакции радикалы R, а также те радикалы, которые могут возникнуть в результате взаимодействия R с кислородом, являются менее реакционноспособными, чем носители цепи — атомы водорода.

Правильность сделанного выше предположения вытекает из серии работ Болдвина с сотр. <sup>(2)</sup>, первая из которых выполнена независимо и одновременно с работой <sup>(1)</sup>.

Из работ Болдвина с сотр. следует, что в соответствии с общепринятым механизмом окисления водорода, в богатых водородом смесях наблюдается линейная зависимость между разностью давлений на втором пределе воспламенения водородо-кислородной смеси, измеренной в чистой смеси и в той же смеси, содержащей небольшие количества предельных углеводородов, и парциальным давлением добавленных углеводородов. Наблюденная авторами слабая зависимость между количеством добавленного ингибитора, необходимого для понижения второго предела в два раза по сравнению с неингибированным пределом, и диаметром реакционного сосуда и составом смеси, по-видимому, имеет место лишь в бедных водородом смесях, в которых ведущими активными центрами, наряду с атомами водорода, становятся также гидроксильные радикалы.

Метод ингибирования второго предела для определения констант элементарных реакций обладает некоторыми недостатками, делающими его не очень точным. Даже при работе в струевых условиях невозможно исключить образование паров воды, молекулы которых, как известно <sup>(4)</sup>, являются весьма активными третьими частицами в реакции обрыва цепи  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ . При температурах 550—650°C и сравнительно высоких давлениях реагирующей смеси нельзя пренебречь также реакцией  $\text{HO}_2$  с другими молекулами, которая может привести к возникновению новых носителей цепи.

Сказанное выше, с учетом трудностей, связанных с работой в струевых условиях, несколько снижает ценность метода определения констант по

понижению верхнего предела. В связи с этим нами предлагается видоизмененный вариант этого метода, позволяющий более точно определять константы и энергии активации атомарного водорода с различными углеводородами и веществами, являющимися донорами водорода. Метод основан на смещении (повышении) нижнего предела самовоспламенения богатых водородом смесей в присутствии углеводородов. Работая в кинетической области, можно получить весьма низкие значения нижнего предела в интервале температур 400—530° С. В этих условиях влиянием паров воды, а также

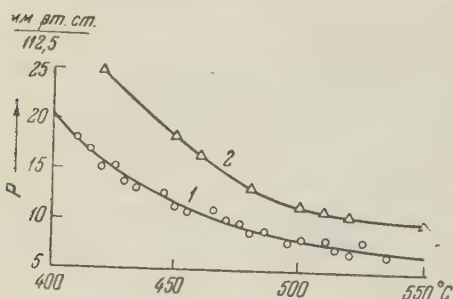


Рис. 1. Зависимость предела воспламенения от температуры. 1 — для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; 2 — для смеси, содержащей 0,6%  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

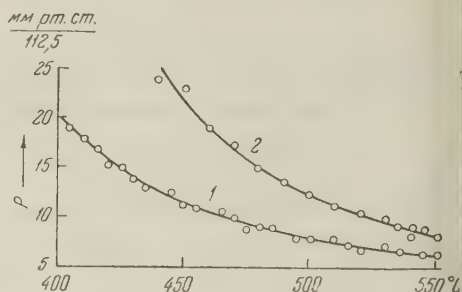


Рис. 2. Зависимость предела воспламенения от температуры. 1 — для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , 2 — для смеси, содержащей 0,4%  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

реакцией  $\text{HO}_2$  с другими молекулами можно совершенно пренебречь. Условием нижнего предела в присутствии ингибитора является <sup>(3)</sup>

$$2K_2(\text{O}_2) = K_4 + K_5(\text{RH}), \quad (\text{I})$$

где  $K_2$  — константа скорости реакции разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}$ ;  $K_4$  — константа скорости гибели атомов водорода на стенках реакционного сосуда;  $K_5$  — константа скорости реакции (I).

Уравнение (II) можно переписать в виде

$$P_{\text{O}_2}^{\text{RH}} = \frac{K_4}{2K_2} + \frac{K_5}{2K_2} P_{\text{RH}}, \quad (\text{II})$$

где  $K_4/2K_2$  — парциальное давление кислорода на первом неингибированном пределе;  $P_{\text{O}_2}^{\text{RH}}$  — парциальное давление кислорода на первом пределе в присутствии ингибитора RH. Отсюда

$$P_{\text{O}_2}^{\text{RH}} = P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2} + \frac{K_5}{2K_2} P_{\text{RH}}.$$

Обозначая разность  $P_{\text{O}_2}^{\text{RH}} - P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}$  через  $\Delta P$  и принимая во внимание, что опыты проводились со стехиометрической смесью водорода с кислородом, имеем окончательно

$$\frac{\Delta P}{P_{\text{RH}}} = \frac{3}{2} \frac{K_5}{K_2}. \quad (\text{IV})$$

Определив из опытных данных  $\Delta P$ , зная парциальное давление ингибитора на первом ингибированном пределе, а также значение  $K_2$ , определенное ранее в работе <sup>(5)</sup>, нетрудно вычислить для каждой температуры значение  $K_5$ . Для определения ее температурной зависимости можно воспользоваться уравнением (IV), подставив в него вместо  $K_5$  и  $K_2$  выражения  $K_5 = K_5^0 e^{-E_5/RT}$  и  $K_2 = K_2^0 e^{-E_2/RT}$ , где  $E_5$  и  $E_2$  — энергии активации процессов объемной гибели атомов водорода по реакции (I) и реакции

разветвления соответственно. Подставляя значения  $K_5$  и  $K_2$  в уравнение (IV) и логарифмируя его, получаем

$$\lg \frac{\Delta P}{P_{RH}} = \frac{E_2 - E_5}{2,3RT} + \lg \frac{3K_5^0}{2K_2^0}. \quad (V)$$

Из наклона прямой в координатах  $\lg \frac{\Delta P}{P_{RH}} - \frac{1}{T}$  можно определить  $\Delta E = E_2 - E_5$ , отсюда  $E_5 = E_2 - \Delta E$ , где  $E_2 = 15100$  кал/моль.

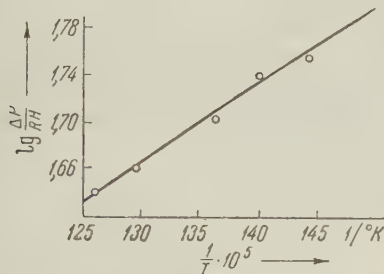


Рис. 3.  $H + C_2H_6$ .  
 $E = 12\,000$  кал/моль

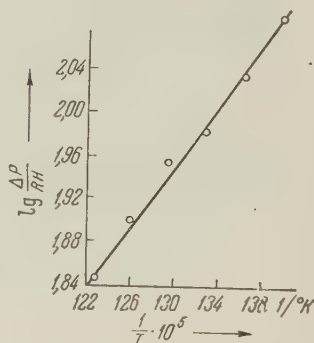


Рис. 4.  $H + C_3H_8$ .  
 $E = 8\,500$  кал/моль

Первый предел самовоспламенения водородо-кислородной смеси определялся обычным методом быстрого перепуска газа в нагретый до нужной температуры откачанный кварцевый реактор. Реактором служила трубка диаметром 2,8 см, длиной 14 см. Для получения низких воспроизводимых значений предела сосуд заранее был промыт плавиковой кислотой, а затем, после тщательной промывки дистиллированной водой, обработан 2% раствором тетрабората калия. Такая обработка реактора в сочетании с многократными вспышками в нем смеси, богатой кислородом, позволила получить весьма низкие значения предела, простирающегося от  $P_1 \approx 0,18$  мм рт. ст. при  $410^\circ\text{C}$  до  $P_1 \approx 0,05$  мм при  $550^\circ\text{C}$ . Воспламенения регистрировались мембранным манометром высокой чувствительности. Значения нижнего предела в чистой смеси  $2H_2 + O_2$  и в той же смеси, содержащей 0,6% этана и 0,4% пропана, приведены на рис. 1 и 2. Для получения примерно такого же смещения в случае ингибирования бутаном, как показали опыты, необходимо всего лишь 0,2% бутана. Значения  $K_5$ , вычисленные для  $T = 480^\circ\text{C}$  по формуле (IV), приведены в табл. 1.

Для определения  $E_5$  была использована формула (V). Из формулы следует, что  $\lg \frac{\Delta P}{P_{RH}}$  линейно зависит от обратной температуры. На рисунках 3 и 4 приведены опытные данные, полученные для этана и пропана. Как видно, все экспериментальные точки хорошо ложатся на соответствующие прямые. Аналогичная прямая была получена и в случае ингибирования первого предела *n*-бутаном. Из наклона прямых были определены энергии активации соответствующих реакций  $H + RH = H_2 + R$  (см. табл. 1).

Полученные значения для энергий активации атомарного водорода с молекулами этана, пропана и бутана несколько превышают соответствующие

Таблица 1

Значения константы скорости реакции  $H + RH = H_2 + R$  и энергии активации

Углеводород	$K_5 \cdot 10^{18}$ , см <sup>3</sup> /молекул·сек	$E$ кал/моль
Этан	1,49	12 000
Пропан	2,67	8500
Бутан	2,96	6000

щие величины, определенные в работе Н. Н. Тихомировой и В. В. Воеводского (1), и приближаются к значениям, вычисленным Стеси (11) и многими другими исследователями на основе иных методов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
2 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Сборн. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1955, стр. 172. <sup>2</sup> R. R. Baldwin, *Fuel*, **31**, 312 (1952); R. R. Baldwin, N. S. Corney, R. M. Precious, *Nature*, **11**, 201 (1952); R. R. Baldwin, R. F. Simmons, *Nature*, **175**, 346 (1955); *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 955 (1957); *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 964 (1957); R. R. Baldwin, N. S. Corney, R. F. Simmons, *V Symposium on Combustion*, 1955, p. 502. <sup>3</sup> А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, *Механизм окисления и горения водорода*, Изд. АН СССР, 1949. <sup>4</sup> Н. Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, Изд. АН СССР, 1958. <sup>5</sup> Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов, *ЖФХ*, **32**, 1193 (1958). <sup>6</sup> E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions*, N. Y., 1954.



# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ЗАЙЦЕВ, П. Ф. ПОХИЛ и К. К. ШВЕДОВ

## ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 II 1960)

Непосредственное изучение скорости продуктов взрыва имеет большое значение как с точки зрения развития теории детонации, так и с точки зрения практического использования взрывчатых веществ (в. в.).

В работах (1,2) описан метод определения скорости продуктов взрыва, который авторы назвали «откольным». Откольный метод основан на расчете показателя адиабаты Пуассона продуктов взрыва  $n$ . Используя затем уравнения сохранения массы и количества движения, можно по измеренной величине скорости детонации  $D$  и рассчитанной величине показателя адиабаты  $n$  определить в точке Жуге (точка, где выполняется условие Чепмена — Жуге  $u + c = D$ ,  $u$  — скорость продуктов детонации,  $c$  — скорость звука в продуктах взрыва) механические параметры детонационной волны] (3), та-

Таблица 1

Взрывчатые вещества	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , км/см	$u_{эм}$ , км/см	$u_{отк}$ , км/сек
Тротил прессованный	1,60	7,00	1,81	1,84
» »	1,55	6,77	1,77	1,80
» »	1,47	6,52	1,71	1,73
» »	1,31	6,05	1,58	1,59
» »	1,00	5,10	1,32	1,30
Тротил литой	1,60	7,00	1,81	1,84
ТГ 50/50 литой	1,68	7,65	2,03	2,07

кие как:  $u = \frac{D}{n+1}$  — скорость продуктов взрыва (массовая скорость),  $\rho = \rho_0 \frac{n+1}{n}$  — плотность продуктов взрыва ( $\rho_0$  — начальная плотность в. в.),  $P = \rho_0 u D = \rho_0 \frac{D^2}{n+1}$  — давление в продуктах взрыва.

В настоящей статье описываются результаты непосредственного измерения скорости продуктов детонации при помощи электромагнитного метода (4).

Этот метод основан на возникновении э. д. с. в проводнике, движущемся в магнитном поле. Предполагается, что датчик в заряде после прохождения детонационного фронта движется вместе с продуктами детонации. Справедливость этого предположения подтверждается тем, что результаты, полученные этим методом и другими (5), оказались близкими (см. табл. 1).

Используя соотношение между скоростью движения датчика  $u$ , длиной датчика  $l$ , напряженностью магнитного поля  $H$  и величиной наведенной э. д. с.  $\varepsilon$ , получим  $u = \frac{\varepsilon}{H \cdot l} \cdot 10^8 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ , где  $\varepsilon$  — в вольтах,  $H$  — в эрстедах,  $l$  — в сантиметрах. Э. д. с., наводящаяся на датчик, фиксировалась при помощи катодного осциллографа ОК-17м.

Датчиком служила медная или алюминиевая фольга толщиной 0,3 ÷ ÷ 0,5 мм, согнутая П-образно. Датчик делался достаточно широким, чтобы

уменьшить влияние явления обтекания датчика детонационной волной. Размеры рабочего участка датчика  $10 \times 15$  мм.

По предложению Б. К. Шембеля нами разработан нестационарный метод создания магнитного поля. Магнитное поле создавалось пропусканием постоянного электрического тока через две половины обмотки катушки, расположенные на расстоянии радиуса катушки. В этом случае напряженность магнитного поля в центре катушки с большей степенью точности может быть рассчитана по формуле

$$H = 0,45 \frac{\omega I}{R}, \text{ где } \omega — \text{полное число витков обмотки, } I — \text{ток, протекающий в катушке, } R — \text{радиус катушки.}$$

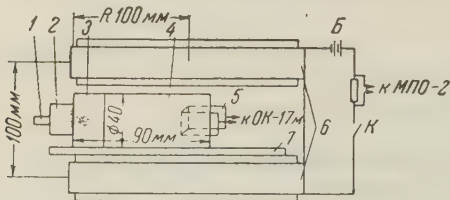


Рис. 1. Схематическое изображение катушки для создания магнитного поля и заряда с датчиком. 1 — капсуль-детонатор; 2 — дополнительный детонатор; 3 — взрывная линза для создания плоского фронта; 4 — основной заряд в. в.; 5 — датчик; 6 — половины обмотки катушки; 7 — деревянная подставка для заряда; Б — батарея — источник постоянного тока, К — ключ для замыкания электрической схемы

Измерение тока проводилось по падению напряжения на известном сопротивлении в 0,01 Ом, включенном в цепь питания катушки.

На рис. 1 представлено схематическое изображение положения катушки для создания магнитного поля и заряда с датчиком. Тип

ная запись э. д. с датчика представлена на рис. 2.

Для расчета массовой скорости продуктов взрыва проводилась экстраполяция значений э. д. с. к начальному моменту движения датчика (точка А на рис. 2) и бралось значение э. д. с. в этой точке. Средняя ошибка определения массовой скорости из серии 3—5 опытов не превышает 3%. Эксперименты проводились на литых и прессованных зарядах тротила и сплава ТГ 50/50 (сплав равных весовых частей тротила и гексогена). Результаты помещены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что электромагнитный метод дает несколько заниженные результаты по сравнению с откольным, что, вероятно, объясняется проводимостью ионизированных продуктов детонации.

Детальное рассмотрение осциллограмм показывает, что на начальном интервале времени мы имеем линейный спад массовой скорости со временем. Это указывает на то, что показатель адиабаты Пуассона не только зависит от начальной плотности <sup>(2)</sup>, но и остается постоянным на некотором отрезке времени ( $3 \div 3,5 \mu \cdot \text{сек}$ ) за фронтом детонационной волны.

Достоинство этого метода то, что он позволяет непосредственно измерить массовую скорость не только на фронте, но и на некотором интервале времени за фронтом детонационной волны.

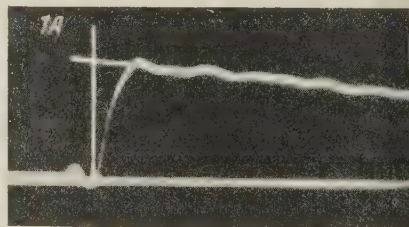


Рис. 2. Фотография записи э. д. с. наведенной на движущийся датчик

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др., ЖЭТФ, **34**, в. 4, 874 (1958).
- <sup>2</sup> J. M. Walsh, R. H. Christian, J. Phys. Rev., **97**, № 6 (1955).
- <sup>3</sup> Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев, Теория детонации, М., 1955.
- <sup>4</sup> А. А. Бриш, М. Тарасов, З. А. Цукерман, ЖЭТФ, **37**, № 6(12), 1543 (1959).
- <sup>5</sup> А. Н. Дремлюга, П. Ф. Похил, ДАН, **128**, № 5 (1959).
- <sup>6</sup> Е. Г. Шрамков, Тр. Всесоюз. науч. инст. метрол., в. 10/70 (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. КАРПОВ и А. С. СОКОЛИК

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ЛАМИНАРНОГО  
И ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 II 1960)

Различие в механизме распространения ламинарного и турбулентного пламени должно сказаться в различной зависимости соответствующих скоростей горения от давления. Для ламинарного горения эта зависимость дается приближенной тепловой теорией<sup>(1)</sup>, согласно которой:

$$u_r \sim p_0^{n/2-1}. \quad (1)$$

где  $n$  — порядок брутто-реакции в пламени.

Измерения, проведенные в конусе бунзеновского пламени ряда воздушных смесей при давлениях ниже атмосферного, привели к значениям  $k = n/2 - 1 < 0$ : по<sup>(2)</sup> для бензола,  $n$ -гептана, изо-октана  $k = -0,33$ ; по<sup>(3)</sup> для пропана  $k = -0,3$ ; наконец, в сводке результатов измерений для пропана, приведенных в<sup>(4)</sup>,  $k = -(0,19 \div 0,3)$ .

Измерения скорости горения пропано-воздушных смесей в начальной стадии горения в сферической бомбе<sup>(5)</sup> дали  $k = -0,05$ . Такая же зависимость от давления была получена и в наших опытах, проведенных в бомбе, описанной в<sup>(6)</sup>, для стехиометрической пропано-воздушной смеси в пределах измерения давления от 0,4 до 1,76 ата. Скорость распространения сферического ламинарного пламени определялась в пределах изменения радиуса пламени от  $R \approx 10$  мм (т. е. исключая стадию воспламенения) до  $R \approx 40$  мм (т. е. меньше 55% от радиуса бомбы), когда повышение давления от сгорания не превышает 3—4% от максимального повышения давления.

Рассмотрим источник столь значительного различия в зависимости  $u_r$  от давления в условиях пламени горелки и при распространении в замкнутом объеме. В последнем случае скорость горения определяется по видимой скорости распространения пламени  $dr/dt$  из соотношения

$$u_r = (dr/dt)/\varepsilon. \quad (2)$$

При определении степени расширения от сгорания  $\varepsilon$  пренебрегают шириной зоны горения, принимая среднюю температуру газа, заключенного в сферическом пламени, равной адиабатической температуре сгорания, так что

$$\varepsilon = \frac{T_{ад}}{T_0} \frac{m}{m_0}, \quad (3)$$

где  $\frac{m}{m_0}$  — изменение числа молекул при сгорании. Однако это допущение оправдано только при давлениях, достаточно близких к атмосферному; по мере понижения давления и расширения зоны горения средняя температура газа в пламени все более отличается от адиабатической; определяемая по (3) степень расширения все более превышает фактическую, а вычисленная по (2) скорость горения оказывается все более заниженной по сравнению с действительной. Сопоставление на рис. 1 скоростей горения пропано-воздушной смеси, измеренных в горелке по данным работы<sup>(4)</sup> и наших результатов в бомбе, показывает, что заметное расхождение между ними обнаруживается с  $p_0 < 0,5$  ата и нарастает с дальнейшим понижением давления. Поскольку измерение скорости горения в пламени



горелки не связано с величиной степени расширения, зависимость  $u_T \sim p^{-(0,2 \div 0,3)}$  следует рассматривать как наиболее достоверную.

С понижением давления связано снижение температуры горения  $T_T$ , вследствие увеличения степени диссоциации. Рост этого фактора в зависимости  $u_T$  от давления можно приблизительно оценить с помощью формулы

$$u_T \sim T_T^{2,7} (T_T - T_0)^{-1,5} \exp(-E_3/2RT_T), \quad (4)$$

объединяющей все зависящие от температуры множители в формуле тепловой теории для пламени с бимолекулярной реакцией. По данным<sup>(7)</sup> для стехиометрической пропано-воздушной смеси в пределах исследованного диапазона давлений  $T_T$  изменяется с 2242 до 2277° К. Приняв на основании современных опытных данных для углеводородо-воздушных смесей  $E_3 \approx 20$  ккаль/моль, получаем согласно (4), изменение  $u_T$  не более чем на 1%.

Таким образом, все наблюдаемое изменение ламинарной скорости горения в этих пределах давлений следует целиком отнести за счет самого изменения давления. Согласно (1) это соответствует порядку реакции в пламени  $n \approx 1,4 \div 1,6$ .

Влияние давления на турбулентную скорость горения в потоке исследовалось в работах<sup>(4)</sup> и<sup>(8)</sup> в открытом пламени, в работах Дорошенко и Никитского (см. в<sup>(9)</sup>, стр. 32) и<sup>(10)</sup> в камере за турбулизирующими решетками (всюду в пределах субатмосферных давлений).

В опытах с открытым пламенем, проводившихся при сохранении постоянным числа  $Re$ , наблюдалась либо неизменность турбулентной скорости горения  $u_T$ <sup>(4)</sup>, либо ее возрастание с понижением давления:  $u_T \sim p^{-0,25}$ <sup>(8)</sup>. Однако условие  $Re = w d \rho / \mu = \text{const}$  при неизменном диаметре горелки означает, что с понижением давления возрастает скорость потока  $w \sim p^{-1}$ , а с ней и уровень турбулентных пульсаций, непосредственно действующих на скорость турбулентного горения. Действительно, в опытах<sup>(10)</sup> было показано, что относительная интенсивность турбулентности  $u'/w \sim p^{0,34}$ . Это означает, что абсолютная интенсивность турбулентности изменяется как  $u' \sim p^{-0,66}$ , что и должно приводить к ускорению турбулентного горения при снижении давления, как в условиях опытов<sup>(8)</sup>.

Наоборот, при сохранении постоянной скорости потока наблюдается прямая зависимость  $u_T$  от давления, например  $u_T \sim p^{0,4}$  для пропано-воздушной смеси в<sup>(10)</sup> или с показателем при давлении 0,25 и 0,5 в опытах, описанных в<sup>(9)</sup>. При исследовании влияния давления на скорость турбулентного горения в замкнутом объеме было предварительно установлено, что абсолютная интенсивность турбулентности  $u'_\Sigma$  (см. <sup>(6)</sup>) остается постоянной при данном напряжении на электромоторах мешалок в диапазоне изменения давления от 100 до 760 мм рт. ст. В проведенных опытах была выбрана величина  $u'_\Sigma = 4,2$  м/сек, так что для стехиометрической пропано-воздушной смеси  $u'_\Sigma/u_T > 10$ . Результаты этих опытов, приведенные на рис. 1, в пределах давлений 1,76—0,5 атм соответствуют зависимости  $u_T \sim p^{0,3}$ .

Близость значений показателя при давлении, полученных в условиях бомбы и потока, свидетельствует о принципиальном сходстве механизмов

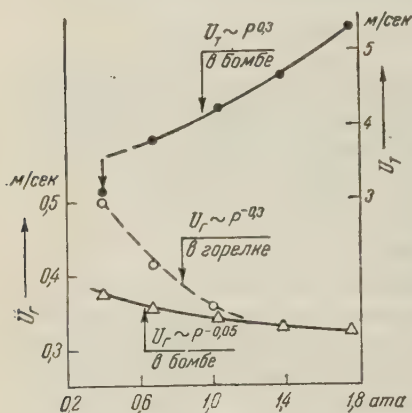


Рис. 1



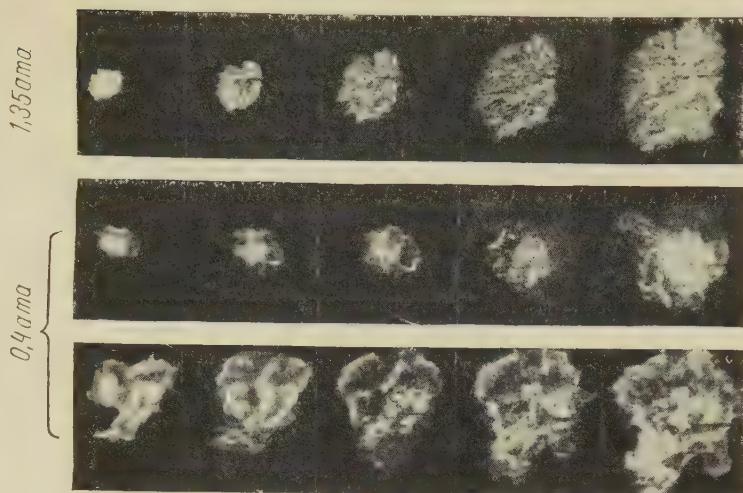


Рис. 2

К статье Д. Н. Шигорина, Н. А. Щегловой, Н. С. Докунихина и В. А. Пучкова, стр. 1372

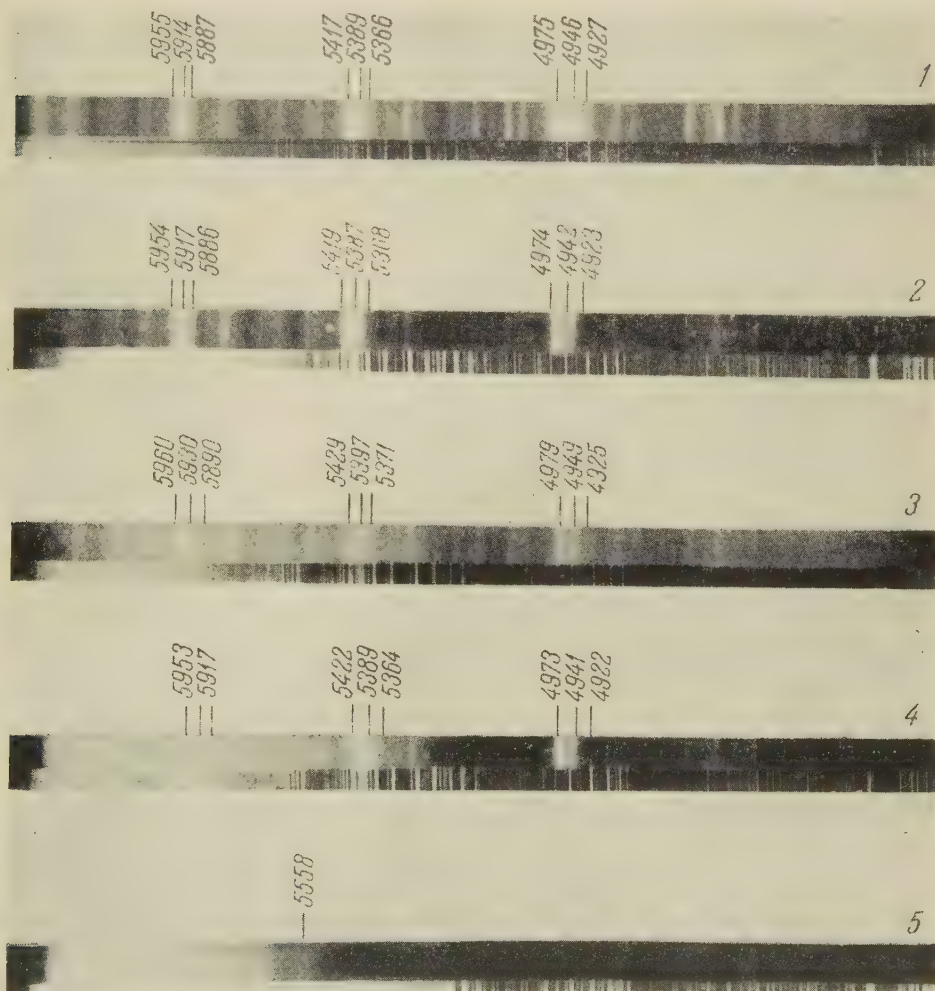


Рис. 2. Спектры люминесценции антрахинона и его  $\alpha$ -производных при 77° K в гептане:  
1 — антрахинон; 2 —  $\alpha$ -метилантрахинон; 3 —  $\alpha$ -фенилантрахинон;  
4 —  $\alpha$ -метоксиантрахинон; 5 —  $\alpha$ -оксиантрахинон



турбулентного горения независимо от того, каким способом создается сама турбулентность. С другой стороны, наблюдаемое возрастание  $u_T$  с ростом давления при неизменной интенсивности турбулентности невозможно совместить с поверхностно-ламинарной моделью в любом ее варианте, поскольку ламинарная и турбулентная скорости горения изменяются с давлением в противоположных направлениях.

С точки зрения модели пульсирующего воспламенения <sup>(11)</sup> и общего соотношения

$$u_T \sim u'_\Sigma \frac{t_0}{\tau_i} \quad (5)$$

наблюдаемое изменение  $u_T$  с давлением, при условии  $u'_\Sigma = \text{const}$ , представляет суммарный эффект, обязанный влиянию давления и на период индукции воспламенения  $\tau_i$  и на характеристическое время диффузии  $t_0$ . Согласно <sup>(10)</sup>, масштаб турбулентности  $l_1$  не зависит от давления, поэтому

$$t_0 = \frac{l_1}{u'} \sim p^{-0.34}. \quad (6)$$

Это означает, что  $u_T$  уменьшается при снижении давления вследствие увеличения  $\tau_i$  и сокращения  $t_0$ .

В условиях же опытов в бомбе, т. е. при  $u'_\Sigma = \text{const}$ , следует предполагать и  $t_0 = \text{const}$ . В этом предположении наблюдаемое изменение  $u_T$  с давлением должно быть полностью отнесено за счет изменения с давлением периода индукции воспламенения, т. е.  $\tau_i \sim p^{-0.3}$ . Малое значение показателя при давлении указывает на то, что в данном случае кинетическая часть суммарного периода индукции сравнима со временем перемешивания свежего газа с продуктами сгорания.

При снижении давления ниже 0,5 ата наблюдается более резкое уменьшение  $u_T$ , чем это соответствует показателю при давлении (0,3). Как видно из приведенных на рис. 2 серий кинокадров, снижение в этом диапазоне давлений усредненной скорости распространения сферического пламени объяснано тому, что пламя не охватывает равномерно всего объема сферы, а распространяется отдельными языками, аналогично распространению турбулентного пламени у концентрационных пределов (см. рис. 3 в <sup>(11)</sup>). Это отражает затруднение турбулентного воспламенения по мере того, как с понижением давления возрастает  $\tau_i$  и сокращается  $t_0$ . В данных условиях опыта турбулентное воспламенение становится вообще невозможным при давлениях ниже 0,4 ата. По существу модели пульсирующего воспламенения турбулентное воспламенение невозможно, когда период индукции воспламенения превышает отводимое для него время диффузионного перемешивания, т. е. когда

$$\tau_i > t_0. \quad (7)$$

Это общее условие для пределов турбулентного воспламенения, по давлению или по составу смеси. Отметим, что в это условие гидродинамический фактор входит не только через величину  $t_0$ , но и через величину периода индукции, зависящего от условий турбулентного перемешивания.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
24 II 1960]

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

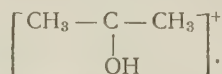
- <sup>1</sup> Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 12, № 1, 100 (1938). <sup>2</sup> F. H. Garner, G. K. Ashforth, K. Long, Fuel, 30, 17 (1951). <sup>3</sup> A. Egerton, IV Symposium on Combustion, 1953, p. 321. <sup>4</sup> B. Fine, Combustion and Flame, 2, № 2, 109 (1958). <sup>5</sup> J. Manton, B. B. Milliken, Proceedings of the Gasdynamic Symposium on Aerothermochemistry, Northwest Univ. Evanston, 1956, p. 157. <sup>6</sup> В. П. Карпов, Е. С. Семенов, А. С. Соколик, ДАН, 128, № 6, 1220 (1959). <sup>7</sup> D. Simon, F. Bells, A. S. Rakowski, IV Symposium on Combustion, 1953, p. 100. <sup>8</sup> С. А. Гольденберг, В. С. Пелевин, VII Symposium on Combustion, 1957, p. 590; Изв. АН СССР, ОТН, Энергет. и автомат., № 2 (1959). <sup>9</sup> Е. С. Щегликов, Сборн. Горение в турбулентном потоке, 5, Изд. АН СССР, 1959. <sup>10</sup> А. В. Храмов, VII Symposium on Combustion, 1957, p. 609. <sup>11</sup> А. С. Соколик, В. П. Карпов, ДАН, 129, № 1, 168 (1959).

Б. А. КУЗНЕЦОВ и Н. Д. ЕЛКИНА

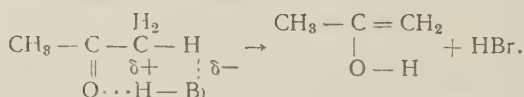
# О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ОБМЕНА АЦЕТОНА И $\text{H}_2\text{O}$ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 II 1960)

В предыдущей работе было показано <sup>(1)</sup>, что обмен газообразных  $\text{HBr}$  с ацетоном происходит при столкновении молекул  $\text{HBr}$ , налетающих из газовой фазы, с адсорбированным на стенке ацетоном. Благодаря кислотным свойствам  $\text{HBr}$  на стенке, вероятно, возможен протолиз ацетона таким способом, что присоединяется не один протон, а вся молекула  $\text{HBr}$ . При этом на поверхности образуется так называемая ионная пара, которая является аналогом иона, образующегося в жидкой фазе:



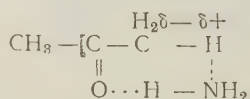
Далее  $\text{Br}$  становится способным отщепить  $\text{H}$  из  $\text{CH}_3$ -группы внутри комплекса



Обратный цикл описанного процесса приводит к обмену.

Для проверки этих положений и для выяснения общих закономерностей обмена соединений, имеющих неподеленную пару и водород при одном атоме, с ацетоном, имеющим химически активный водород, мы предприняли изучение кинетики и механизма изотопного обмена ацетона с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ .

Опыты по обмену  $\text{NH}_3$  с ацетоном  $d_6$ , по описанной ранее методике <sup>(1)</sup> в интервале температур от 20 до 250° при  $P_{\text{NH}_3} = 140$  мм и  $P_{\text{ац}} = 70$  мм показали, что реакция обмена не происходит в течение 2—3 час. Отсюда мы делаем вывод, что аналогичный жидкофазному механизму механизм ионной парой на стенке и переходным комплексом



весьма невыгоден, ибо  $\text{H}$  в  $\text{CH}_3$ -группе не может быть, вероятно, местом первичной атаки  $\text{NH}_3$ .

Обмен ацетона и  $\text{H}_2\text{O}$  изучался с помощью трития. Ввиду того что чувствительность метода мы могли произвольно повысить, взяв соответствующую удельную активность исходной воды ( $c_{\text{НТО}} = 4,52 \cdot 10^6$  имп/мин·мм) нам удалось наблюдать весьма медленный обмен (в 1000 раз медленнее, чем обмен  $\text{HBr}$  с ацетоном)  $\text{H}_2\text{O}$  с ацетоном и определить его кинетические закономерности. Как будет показано, обмен  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетона происходит по законам, отличным от обсужденных выше. Опыты проводились на вакуумной установке в кварцевом сосуде, объемом 1,5 литра, предваритель-



обработанном хромовой смесью и тщательно отмытом дистиллированной водой. Количество напускавшейся смеси определялось по ртутному манометру с помощью микрокатетометра. После реакции смесь вымораживалась и разбавлялась ацетоном в 50—100 раз. Полученная смесь ацетона с водой (количество которой было около 1,5 мл) разделялась следующим образом. Добавлялся дибутиловый эфир и 2—3 капли воды. Смесь встряхивалась, разделялась с помощью делительной воронки, раствор ацетона в дибутиловом эфире сушился с помощью  $Al_2O_3$ . Затем операция промывания водой повторялась еще раз, после чего ацетон отгонялся из колбы с дефлегматором. Специальными опытами было проверено, что в процессе разделения обмен не совершается.

Содержание трития в ацетоне определялось на счетчике внутреннего наполнения. Давление ацетона в счетчике определялось с точностью до 0,01 мм рт. ст. Содержание трития в воде определялось по удельной активности водорода, полученного восстановлением исходной НТО над Mg в вакуумной установке при 470°С. Расчет скорости обмена проводился по формулам:

$$Rf_1 = \frac{1}{t} \frac{nAmB}{nA + mB} \ln \left( 1 - \frac{p_a}{p} \right), \quad (1)$$

$$Rf_1 = \frac{1}{t} \frac{p_a n A}{p_{Bo}} \quad (2)$$

для небольших процентов обмена.

Данные формулы получены из ранее выведенной (1) при  $p_a, p_{Bo}, \bar{p} \ll 1$ ,  $k = 1|1|$ ;  $p_a/\bar{p} \ll 1|2|$ , причем в исходной формуле  $p_a = A^*/nA$  является величиной относительного содержания изотопа, т. е.  $p_a = [T]_{ac}/6A$ . Поскольку интенсивность  $\beta$ -излучения пропорциональна количеству трития  $I = \lambda [T]$ ,  $\lambda$  — постоянная распада, а в формулах (1), (2) имеются только отношения разных величин  $I$ , то при расчете нет необходимости находить истинные концентрации трития.

Таким образом,  $np_a$  — удельная активность ацетона к моменту времени  $t$ ;  $mp_{Bo}$  — начальная удельная активность воды;  $Rf_1$  — скорость обмена, умноженная на кинетический изотопный эффект;  $A, B$  — концентрации ацетона и  $H_2O$ ;  $n, m$  — число атомов водорода в молекуле ацетона и  $H_2O$ ;  $\bar{p} = \frac{p_{Bo} B m}{nA + mB}$  — средняя удельная активность атомов водорода системы.

Изучение порядков реакции в пустом кварцевом сосуде при температуре 180° показало (рис. 1) почти полное отсутствие зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ в некоторых пределах (ацетон от 3 до 80,  $H_2O$  от 4 до 20 мм). При повышении температуры сохраняется характер зависимости скорости от давления реагирующих веществ. Зависимость от температуры имеет сложный характер (рис. 2). При 180—250°  $E = 1,5$  ккал/моль, при  $t = 350^\circ E$  возрастает до 25 ккал/моль. Более высокие температуры не применялись ввиду возможного крекинга ацетона. Далее была изучена зависимость  $Rf_1$  от  $s/v$ . При изменении величины сосуда скорость увеличивается пропорционально  $s/v$ . При исполь-

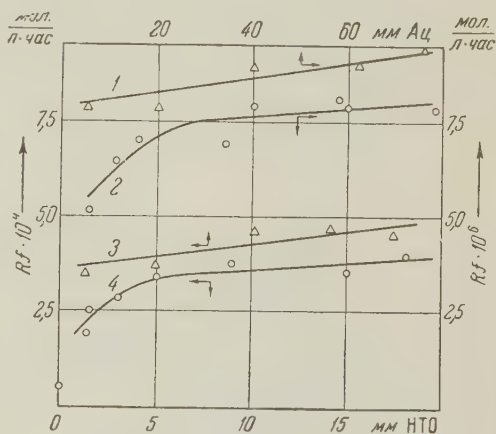


Рис. 1. Зависимость скорости обмена от давления ацетона (1, 3) при  $P_{H_2O} = 15$  мм и воды (2, 4) при  $P_{ac} = 5$  мм, в пустом сосуде (1, 2) и в сосуде с насадкой (3, 4)

зовании кварцевого боя в качестве набивки геометрическая величина  $S$  была увеличена в 16 раз. Скорость же возрастала в 100 раз, что может быть объяснено различными свойствами плавленого и колотого кварца<sup>(2)</sup>. Нами было сделано предположение, что обмен ацетона и воды происходит с участием гидроксильных групп на поверхности, которые в качестве промежуточного звена участвуют в переносе изотопов водорода. Для проверки этой гипотезы было проведено исследование скоростей водородного обмена поверхностных гидроксильных групп с водой и ацетоном. Предварительно поверхность сосуда трижды обрабатывалась парами НТО в течение суток при  $t = 300-350^\circ$ . Опыты проводились после тщательной откачки  $H_2O$  в течение 4—5 час. при  $300^\circ$ . Пары воды впускались на определенное время в сосуд и после вымораживания определялась их удельная

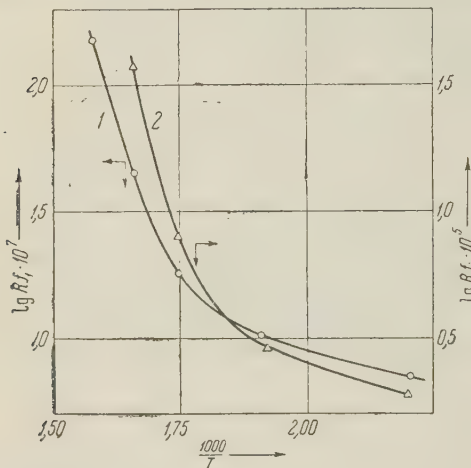


Рис. 2. Зависимость скорости обмена от температур: 1 — в пустом сосуде, 2 — в сосуде с насадкой

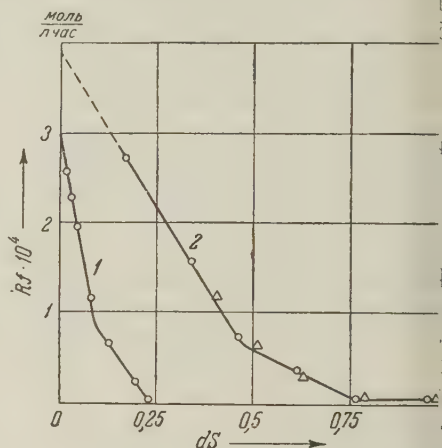


Рис. 3. Зависимость скорости обмена ацетоном (1) и  $H_2O$  (2) с гидроксильными группами поверхности от доли обмененной поверхности

активность. Операция повторялась несколько раз с возрастающим периодом выдержки паров  $H_2O$  в сосуде до тех пор, пока переходящая активность с поверхности была пренебрежимо мала. Скорость обмена рассчитывалась по формуле (1), причем величина  $mB$  бралась равной 1,5 мм рт. ст. (найденной из опыта по суммарной активности, задерживаемой на поверхности). При расчете скорости в каждом последующем опыте учитывалось изменение удельной активности  $SiOH$ -групп таким образом, что  $Rf_1$  для индивидуального вещества должно оставаться постоянным. Суммарная активность задерживаемая на стенке, составляла  $3,4 \cdot 10^6$  имп/мин., что соответствовало  $30 \mu$  моль/ $m^2$  геометрической поверхности ( $S = 0,95 m^2$ ). Предельная концентрация  $SiOH$ -групп на поверхности  $11 \mu$  моль/ $m^2$ . Следовательно изучаемая нами поверхность равна  $\approx 3 m^2$ .

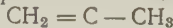
Было найдено, что имеется некоторое непрерывное распределение  $SiOH$ -групп по скоростям обмена. Причем большая часть поверхности обменивается сравнительно медленно. Максимальная скорость, которая получена экстраполяцией к  $\tau = 0$ ,  $Rf_{1\max} = 0,2$  мм рт. ст./мин. Минимальная скорость  $Rf_{\min} = 0,002$  мм рт. ст./мин. ( $t = 180^\circ$ ). Такая разница скоростей обусловлена  $\Delta E = 2$  ккал/моль.

Опыты по обмену ацетона с поверхностными гидроксильными группами проводились аналогичным образом. На рис. 3, 1 показана зависимость скорости обмена от доли обмененной поверхности. Последняя нами определялась как отношение снятой с поверхности в данный момент  $t$  ко всей нанесенной активности. Из рис. 3 видно, что в течение опыта происходит падение скорости, причем сравнительно быстро обменивается только часть поверхности.

Таким образом, если  $\text{H}_2\text{O}$  имеет доступ ко всем  $\text{SiOH}$ -группам <sup>(3)</sup>, то ацетон только к части из них. После того как обмен поверхности с ацетоном практически прекратился ( $\delta s = 0,24$ ), в том же опыте была найдена скорость обмена оставшихся необмененных гидроксидов с водой (опытные точки обозначены треугольниками). На основании совпадения скоростей обмена  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхностными гидроксидами при одинаковых  $\delta s$  с предварительным обменом ацетоном и без него мы делаем вывод о том, что более реакционноспособные группы  $\text{SiOH}$  являются таковыми как по отношению к воде, так и к ацетону. Анализируя кривую на рис. 3, мы находим, что при  $\tau \rightarrow 0$  или  $\delta s \rightarrow 0$   $Rf_{1\text{макс}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л·час. Эта величина близка к величине, которую мы нашли для обмена ацетона с  $\text{H}_2\text{O}$  при совместном присутствии (рис. 1). Таким образом, скорость обмена  $\text{H}_2\text{O}$  с гидроксидными группами превосходит скорость обмена  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетона при совместном присутствии, а скорость обмена ацетона с гидроксидными группами поверхности равна или ниже этой величины.

Итак, на основании изложенного материала весь процесс обмена ацетона и  $\text{H}_2\text{O}$  можно объяснить следующим образом. Ацетон образует хемадсор-

бированное соединение, которое может получиться при размыкании  $\text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{Si}$



групп, образуя энولات  $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \quad \text{OH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Si} \quad \text{Si} \quad \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  (аналогичный алкоголь-

там) <sup>(4)</sup>, с последующим удалением его после реакции с соседней обмененной на третий группой  $\text{SiOH}$ . Поскольку процесс обмена  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{SiOH}$ -группами не является лимитирующим, по  $\text{H}_2\text{O}$  должен наблюдаться нулевой порядок. Повышение скорости обмена в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  следует объяснить тем, что адсорбированная вода включается в обмен с хемадсорбированным ацетоном в соответствии с долей занятой поверхности (0,01), одновременно увеличивая скорость десорбции хемадсорбированного ацетона. Если считать, что адсорбированная вода реагирует с ацетоном со скоростью  $Rf_1 = 3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л·час, то слабую зависимость от давления  $\text{H}_2\text{O}$  можно объяснить заменой мало активных групп  $\text{SiOH}$  более активными группами  $\text{OH}$  воды. Температурная зависимость скорости обмена  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетона подтверждает нашу гипотезу об участии  $\text{SiOSi}$ -групп. Дегидратация поверхности и увеличение количества  $\text{SiOSi}$ -групп наблюдается именно в той области температур <sup>(5)</sup>, где мы имеем резкое повышение скорости обмена ( $t = 300^\circ$ ). После предварительной дегидратации поверхности при  $600^\circ$  скорость при  $180^\circ$  несколько увеличивается. Для объяснения нулевого порядка по ацетону или слабой зависимости следует предположить, что лимитирующей стадией в области  $P = 5-80$  мм рт. ст. ацетона является десорбция хемадсорбированного ацетона. В пользу этого предположения свидетельствуют также предварительные данные по зависимости начальной скорости обмена ацетона с группами от давления ацетона (нулевой порядок при  $180^\circ$ ) и от температуры (энергия активации в области  $180-200^\circ$  совпадает с энергией активации для обмена  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетона при совместном присутствии).

Таким образом, обмен ацетона и  $\text{H}_2\text{O}$  идет через хемадсорбированные соединения ацетона с участием гидроксидов поверхности и адсорбированной воды.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Кузнецов, ДАН, 131, № 3 (1960). <sup>2</sup> С. П. Жданов, А. В. Киселев, ЖФХ, 31, 2213 (1957). <sup>3</sup> В. А. Никитин, А. И. Сидоров, А. В. Карякин, ЖФХ, 30, 117 (1956). <sup>4</sup> А. И. Сидоров, ЖФХ, 30, 996 (1956). <sup>5</sup> С. П. Жданов, ДАН, 123, 716 (1956); W. Stöber, Koll. Zs., 145, 17 (1956).



Р. В. КУЧЕР, С. Д. КАЗЬМИН и В. Д. ЕНАЛЬЕВ

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ГИДРОПЕРЕКИСИ  
ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА ПЕРЕКИСЬЮ  
ВОДОРОДА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 II 1960)

В связи с радикальной природой реакций окисления углеводов представляет интерес исследование инициирования этого процесса. Кратковременное инициирование цепного процесса в начальной стадии, предложенное Н. М. Эмануэлем <sup>(1)</sup>, приводит к сокращению индукционного периода и обеспечивает скорость реакции, близкую к скорости процесса при постоянном инициировании, позволяя избежать разнообразных вторичных процессов. Эффективность инициирования определяется не только режимом и активностью вводимых в систему радикалов. Как указывает Н. Н. Семенов <sup>(2)</sup>, мерой активности радикалов может служить так называемая относительная активность, характеризующая реакционную способность данного радикала по отношению к какому-либо другому. Активность в основном определяется строением радикала, которое зависит от природы реагирующих веществ. Однако эффективность инициирования какой-либо добавкой должна изменяться по ходу сложного процесса, в течение которого образуются различные продукты. В реальных системах очень часто одновременно присутствуют инициатор и ингибитор. В этом случае эффективность инициирования должна определяться не только скоростью зарождения новых цепей, но и скоростью взаимодействия радикалов инициатора с молекулами ингибитора.

В качестве иницирующей добавки при окислении изопропилбензола нами применялась перекись водорода. Методика проведения эксперимента была описана в предыдущих сообщениях <sup>(3,4)</sup>.

Как оказалось, действие перекиси водорода весьма специфично и в сильной степени определяется временем ее введения в реакционную систему (рис. 1). Начальное кратковременное инициирование не приводит ни к ускорению реакции, ни к сокращению индукционного периода. Введение же  $H_2O_2$  в реакционную массу на дальнейших стадиях процесса, когда реакция уже замедляется, ведет к обратному эффекту: процесс как бы растормаживается и скорость образования гидроперекиси резко возрастает. Подобная операция может быть повторена при новом торможении с аналогичным эффектом до практически полного выгорания углеводорода. Выход гидроперекиси при этом повышается с 40 до 80%. Такая картина не может быть объяснена, если рассматривать введение инициатора только как создание высокой концентрации активных частиц в системе, как это делалось ранее. Явление это напоминает скорее растормаживание реакции, чем инициирование ее.

С целью выяснения причины этого явления нами был поставлен опыт с инициированием перекисью водорода реакции окисления изопропилбензола, заторможенной ингибитором (фенолом). Как видно из рис. 1 Б, реакция после введения  $H_2O_2$  возобновляется с прежней скоростью. Таким образом, введение перекиси водорода в систему вызывает, очевидно, selective разрушение ингибитора, например, по реакции  $C_6H_5OH + H_2O_2 \rightarrow$



$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ . Малоактивные радикалы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$  затем рекомбинируют.

Все это наводит на мысль, что радикалы, образующиеся при разложении перекиси водорода, малоактивны по сравнению с радикалами цепи и практически неспособны к реакции с исходным углеводородом, так как в противном случае наблюдалось бы резкое увеличение скорости при введении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходную систему.

С развитием процесса происходит накопление молекулярных промежуточных продуктов, которые, являясь, как правило, соединениями более реакционноспособными, чем исходный углеводород, вовлекаются в общий цепной процесс, что не может не сказаться на кинетических закономерностях реакции на поздних ее стадиях. Следствием такого участия промежуточных продуктов в цепном процессе, например по схеме  $\text{B} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{B}^* + \text{RH}$  (где  $\text{B}^*$  — малоактивный радикал,  $\text{B}$  — промежуточный продукт), является отмеченное многими авторами торможение и остановка реакции окисления задолго до израсходования исходного углеводорода, т.е. ко времени, когда внутренние ресурсы процесса далеко не исчерпаны (6). Поэтому удаление тормозящих продуктов из зоны реакции либо разрушение их должно привести к возобновлению процесса. Это обстоятельство потенциально содержит возможность повышения конечного выхода целевых продуктов реакции.

Остановка вырожденно-разветвленной реакции в момент, когда скорость инициирования наиболее велика, требует присутствия в системе весьма эффективного ингибитора. Иницирование такой системы малоактивными радикалами, повышая общую концентрацию активных центров, должно привести к селективному увеличению скорости расходования тормозящего реакцию реакционноспособного продукта, и тем сильнее, чем больше скорость инициирования. Поэтому кратковременное, но энергичное воздействие перекисью водорода на такую заторможенную реакцию на поздней ее стадии должно привести: 1) к разрушению реакционноспособных промежуточных продуктов, тормозящих реакцию; 2) к остановке цепного процесса образования гидроперекиси на время воздействия; 3) к увеличению скорости образования гидроперекиси до величины, которую может обеспечить при данном содержании гидроперекиси скорость вырожденно-разветвления после воздействия.

Заметим, что эффект растормаживания реакции будет наблюдаться лишь при условии, что радикалы инициатора менее активны, чем радикалы цепи, если ингибитор образуется цепным путем, и всегда — если молекулярным.

Таким образом, представляется возможным повысить выход продуктов в цепной вырожденно-разветвленной реакции, если он обусловлен тормо-

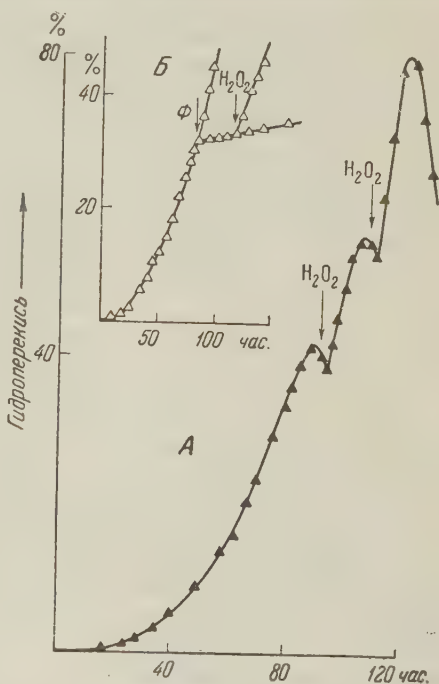


Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекиси при окислении кумола в эмульсии при соотношении фаз 1:4 при температуре  $85^\circ$ . Стрелками обозначены моменты введения в систему  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количестве 0,015 г-моль/л и фенола в количестве 0,01 г-моль/л

жением основного процесса продуктами реакции. Этот метод может быть проиллюстрирован на модельной схеме цепного процесса.



где углеводород  $A$  цепным путем превращается в продукт  $B$ , дающий вырожденное разветвление, и затем в продукт  $C$ , обрывающий цепь. Тогда система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса в предположении квадратичного обрыва цепей, может быть представлена в виде

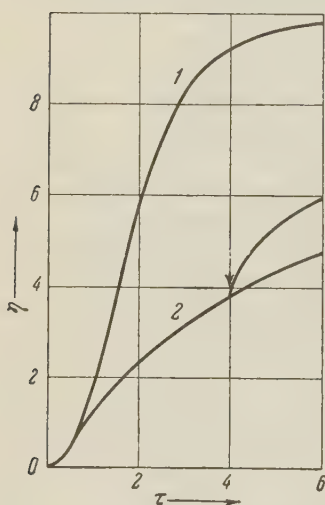


Рис. 2. Теоретическая кривая накопления промежуточного продукта, образующегося и расходующегося цепным путем, рассчитанная по уравнению (6) для значений  $\beta = 0$  (1) и  $\beta = 100$  (2). Стрелкой обозначен момент разрушения продукта  $C$ .

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + hB - k_3 nC - gn \sqrt{\frac{w_0 + hB}{g}};$$

$$\frac{dB}{dt} = (k_1 A - k_2 B) n;$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B n,$$

где  $w_0$  — скорость зарождения активных центров;  $k_1, k_2, k_3$  — константы скорости реакции активного центра, ведущего цепь соответственно с  $A, B$  и  $C$ ;  $h$  — константа скорости реакции вырожденного разветвления;  $g$  — константа скорости реакции обрыва цепей;  $n$  — концентрация активных центров, ведущих цепь.

Введя безразмерные величины  $\frac{B}{A} = \eta$ ;

$$\frac{C}{A} = \xi; tk_1 \sqrt{\frac{h}{g}} A = \tau; \frac{k_2}{k_1} = \alpha; k_3 \sqrt{\frac{A}{hg}} = \beta;$$

$\frac{w_0}{hA} = \omega_0$ , перепишем систему (2) для стационарного течения реакции в виде

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \alpha\eta) \frac{\omega_0 + \eta}{\beta\xi + \sqrt{\omega_0 + \eta}};$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \alpha\eta \frac{\omega_0 + \eta}{\beta\xi + \sqrt{\omega_0 + \eta}}. \quad (3)$$

Разделив (3') на (3) и проинтегрировав получившееся выражение при условии  $\xi = 0$  при  $\eta = 0$ , получим

$$\xi = -\eta - \frac{1}{\alpha} \ln(1 - \alpha\eta). \quad (4)$$

Если разложить логарифмы в ряд и ограничиться первыми двумя членами, то уравнение (4) примет вид

$$\xi \cong \frac{\alpha}{2} \eta^2. \quad (5)$$

После этого интеграл (3) берется легко. Интегрируя уравнение (3) с учетом уравнения (5), пренебрегая  $\omega_0$ , при условии  $\eta = \eta_0$  при  $\tau = \tau_0$  получаем выражение

$$\frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}} \left[ \alpha(\eta_0 - \eta) + \ln \frac{1 - \alpha\eta_0}{1 - \alpha\eta} \right] + \ln \frac{1 + \sqrt{\alpha\eta_0}}{1 - \sqrt{\alpha\eta}} \frac{1 - \sqrt{\alpha\eta_0}}{1 + \sqrt{\alpha\eta_0}} = \sqrt{\alpha}(\tau - \tau_0). \quad (6)$$

Если в момент  $\tau = \tau_1$  разрушается тормозящее реакцию вещество  $C$ , то ход кинетической кривой с этого момента будет описываться уравнением

$$\frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}} \left[ \alpha (\eta_1 - \eta) + \ln \frac{1 - \alpha\eta_1}{1 - \alpha\eta} \right] + \ln \frac{1 + \sqrt{\alpha\eta}}{1 - \sqrt{\alpha\eta}} \frac{1 - \sqrt{\alpha\eta_1}}{1 + \sqrt{\alpha\eta_1}} + \\ + \frac{\alpha^{3/2}\beta}{2} \eta^2 \ln \frac{\eta_1}{1 - \alpha\eta_1} \frac{1 - \alpha\eta}{\eta} = \sqrt{\alpha} (\tau - \tau_1). \quad (7)$$

График  $\eta = f(\tau)$ , рассчитанный для различных  $\beta$ , показан на рис. 2; стрелкой указан момент разрушения ингибитора. Отчетливо видно повышение скорости реакции. Очевидно, что инициирование системы будет тем более эффективным, чем более поздняя стадия реакции подвергается воздействию. Отметим, что в патентной литературе есть указание на повышение выходов продуктов реакции при кратковременном инициировании по ходу процесса<sup>(5)</sup>. Было найдено, что при щелочном окислении алкилароматических углеводородов кратковременное озонирование кислорода по ходу реакции приводит к повышению выхода гидроперекиси при высокой скорости реакции. Количество побочных продуктов реакции при этом уменьшается. Этот способ инициирования жидкофазного и эмульсионного окисления углеводорода имеет перспективы практического применения с целью повышения выходов гидроперекиси.

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Эмануэль, ДАН, 110, 245 (1956). <sup>2</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.  
<sup>3</sup> Р. В. Кучер, А. И. Юрженко, М. А. Ковбуз, ДАН, 117, 638 (1957).  
<sup>4</sup> Р. В. Кучер, М. А. Ковбуз, ЖФХ, 33, 429 (1959). <sup>5</sup> Шведские патенты №№ 140188, 145741. <sup>6</sup> Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, в. 174, 50 (1954).



С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ  
ВОДОРОДА И АДСОРБЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 5 II 1960)

При рассмотрении кинетических и каталитических токов в полярографии необходимо учитывать влияние адсорбции веществ, участвующих в протекании электродных химических реакций, которая, грубо говоря, приводит к увеличению концентраций веществ в реакционном пространстве по сравнению с их концентрациями в массе раствора. При этом, помимо обычного кинетического или каталитического тока, ограниченного протеканием химической реакции в объеме раствора вблизи электрода, появляется дополнительный кинетический ток, обусловленный протеканием той же реакции с участием адсорбированного вещества. Наблюдаемый кинетический ток является, очевидно, суммой токов «объемного» и «поверхностного» процессов. Расчет из опытных данных констант скоростей предшествующих химических реакций по уравнениям для объемных процессов без учета адсорбции приводит к значительному завышению их величин.

В настоящем сообщении на примере каталитической волны водорода, вызываемой хинином, показано влияние адсорбции катализатора на величину каталитического тока и форму волны. Экспериментальные данные, приведенные в этой работе, получены на полярографе ЦЛА Энергочермет<sup>(1)</sup> при  $25 \pm 0,1^\circ$  с капельным электродом, имеющим принудительный отрыв капель<sup>(2)</sup>. Его характеристики:  $m = 1,52$  мг/сек,  $t = 0,23$  сек.

Катализатор, вызывающий каталитические волны, существует в растворе в двух формах: катионной — кислотной — электрохимически активной, основной, непосредственно не участвующей в электродном процессе<sup>(3)</sup>. Общественные формы находятся в протолитическом равновесии и соотношение между ними определяется константой ионизации катализатора и рН среды.

Катионы катализатора в растворе и в адсорбированном состоянии в общем случае должны различаться по своим деполаризационным свойствам<sup>(4)</sup>, так что в случае поверхностно-активных катализаторов на волнах протекания некоторых условий следует ожидать появления двух ступеней, отвечающих разряду адсорбированных и неадсорбированных частиц. Действительно, на каталитической волне, вызываемой хинином в  $0,1$  *N* растворе буре при концентрации хинина  $C_{\text{хин}}$  около  $4 \cdot 10^{-4}$  *M* (при  $t = 0,23$  сек.) появляется перегиб, который с ростом  $C_{\text{хин}}$  превращается в отдельный пик (рис. 1).

Раздвоение каталитической волны хинина наблюдается также при добавлении в раствор поверхностно-активного вещества — бензосульфоната тетраэтиламмония (БСТЭА). Уже при сравнительно низком содержании БСТЭА в растворе нижняя часть каталитической волны, несколько смещаясь к отрицательным потенциалам, резко увеличивает свою крутизну; при увеличении концентрации БСТЭА и сохранении постоянными  $C_{\text{хин}}$  и  $C_{\text{БСТЭА}}$  в растворе наблюдается уменьшение общей высоты волны и ее раздвоение (рис. 2). Нижняя, более крутая ступень с ростом  $C_{\text{БСТЭА}}$  несколько уменьшаясь по высоте, почти не меняет своего  $E_{1/2}$ , тогда как верхняя — растянутая — резко уменьшается и значительно смещается к отрицательным потенциалам. Нижняя волна отвечает разряду катионов, образующихся в объеме раствора. Эта «объемная» волна имеет обратимый характер<sup>(3,5)</sup>. Верхняя — растянутая волна с характерным максимумом — обусловлена необратимым разрядом<sup>(5)</sup> катионов, образовавшихся из адсорбированного катализатора («поверхностная» волна).



При увеличении  $C_{\text{БСТЭА}}$  выше  $0,07 N$  вследствие торможения электрохимического процесса <sup>(6)</sup> объемная волна также начинает уменьшаться, становится менее крутой и сдвигается к отрицательным потенциалам; «поверхностная» волна при столь высоких  $C_{\text{БСТЭА}}$  исчезает полностью.

Следует отметить, что в отсутствие БСТЭА объемная волна с ростом  $C_{\text{хин}}$  становится отрицательнее (рис. 1), т. е. обратимый разряд как бы тормозится адсорбированным хином. Однако сравнение обратимой и необратимой волн с близкими предельными токами показывает, что обратимая («объем-

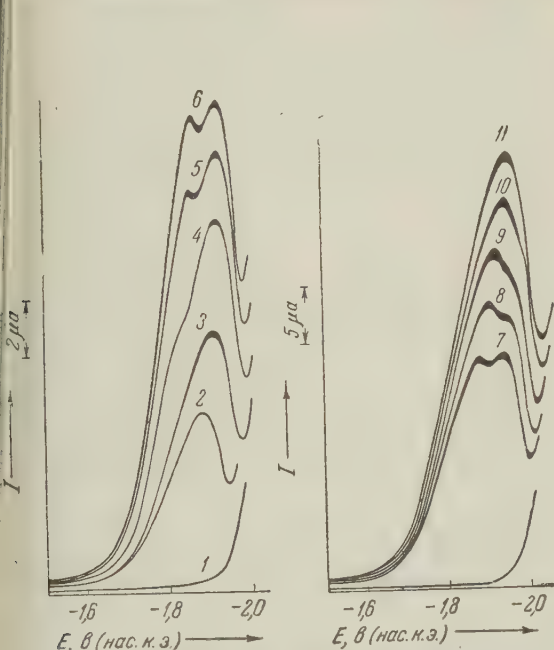


Рис. 1. Каталитические волны водорода, вызываемые хинином в  $0,1 N$  растворе буры.  $C_{\text{хин}}$  равны, соответственно (в  $10^{-4} M$ ): 1 — фон; 2 — 0,34; 3 — 0,50; 4 — 0,79; 5 — 0,93; 6 — 1,04; 7 — 1,2; 8 — 1,4; 9 — 1,6; 10 — 1,8; 11 — 2,0

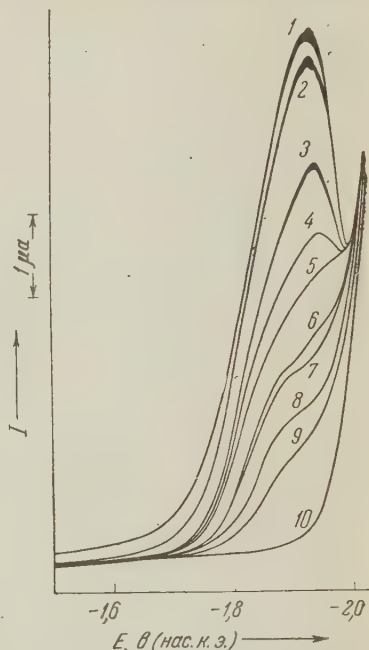


Рис. 2. Изменение каталитической волны при  $C_{\text{хин}} = \text{const} = 3,6 \cdot 10^{-5} M$  от  $C_{\text{БСТЭА}}$  (в  $10^{-2} M$ ): 1 — 0; 2 — 0,92; 3 — 1,82; 4 — 2,61; 5 — 3,34; 6 — 4,62; 7 — 6,72; 8 — 7,9; 9 — 10; 10 — фон —  $0,1 N$  раствор буры

ная») волна, выделяемая из общего каталитического тока действием БСТЭА, расположена при менее отрицательных потенциалах, чем необратимая <sup>(5)</sup>.

Раздвоение каталитических волн водорода наблюдается довольно редко. Необходимыми условиями для этого являются сравнимые высоты «поверхностной» и «объемной» волн и нахождение  $E_{1/2}$  последней в определенном узком интервале потенциалов вблизи максимума «поверхностной» волны. Схема образования «двойной» каталитической волны приведена на рис. 3.

Как правило, разделения каталитических волн не происходит и наблюдаемые волны являются суммарным током объемной и поверхностной волн.

Для каталитических токов, близких к предельному, т. е. когда практически не сказывается обратная химическая реакция <sup>(3)</sup>, приводящая к исчезновению катионной формы катализатора, можно написать.

$$i_{\text{пр}} = i_{\text{об}} + i_{\text{пов}} = s F k_1 \mu_1 C [\text{DH}^+]_s + s F k'_1 \Gamma [\text{DH}^+]_s, \quad (1)$$

где  $s$  — поверхность электрода;  $F$  — число Фарадея;  $[\text{DH}^+]_s$  и  $C$  — концентрации у поверхности электрода донора протонов и катализатора (предполагается, что равновесие в объеме сильно сдвинуто в сторону основной — неактивной — формы его);  $\mu_1$  — толщина реакционного слоя, в котором протекает объемная предшествующая реакция <sup>(7, 8, 3)</sup>;  $k_1$  и

$k^1$  — константы скорости присоединения протона к катализатору в растворе и в адсорбированном состоянии, соответственно;  $\Gamma$  — количество адсорбированного катализатора. Объемный каталитический ток — 1-й член  $V_{\text{кат}}(1)$  — дан (3) на основе концепции реакционного слоя (7, 3), однако для рассматриваемого случая точный расчет приводит к практически такому же выражению (уравнение (49) в (9)).

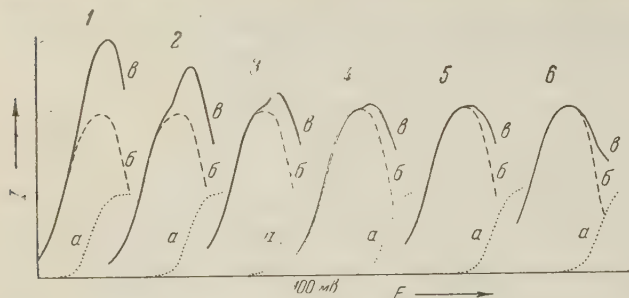


Рис. 3. Схема образования двух пиков на каталитической волне.  $a$  — обратимая («объемная»),  $б$  — «адсорбционная»,  $в$  — суммарная волна.  $E_{1/2}^{\text{обр}} = E_{\text{макс}}^{\text{необр}}$  равны, соответственно (в мВ): 1 — +30; 2 — -30; 3 — -55; 4 — -75; 5 — -80; 6 — -95

$s_{\text{ср}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ,  $[\text{ОН}^-] = 1,7 \cdot 10^{-5}$  и константы ионизации хинина  $K = 1,1 \cdot 10^{-6}$  в предположении, что  $\text{ДН}^+ = \text{Н}_2\text{О}$ , из (1) найдено  $k_1 = 1,6 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}$ .

Если принять, что константы скорости взаимодействия катализатора находящегося в растворе и в адсорбированном состоянии, с молекулами воды близки, т. е.  $k_1 \approx k'_1$ , то из значения максимального тока общей каталитической волны (6,2  $\mu\text{A}$ ) при  $C_{\text{хин}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  по (1) получается для  $\Gamma$  величина  $2,1 \cdot 10^{-13} \text{ г} \cdot \text{моль/см}^2$ . Максимальное значение  $\Gamma(\Gamma_{\infty})$  отвечающее насыщению поверхности электрода, равно  $4,4 \cdot 10^{-10}$  (11), тогда как  $\Gamma_{\infty}$ , найденное по максимальной высоте адсорбционной предволны Брдижки (12) перед диффузионной волной восстановления хинина оказалось равным  $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{моль/см}^2$ . Принимая  $\Gamma_{\infty} = 4,4 \cdot 10^{-10}$ , находим, что заполнение поверхности при указанных условиях ( $E = 1,91$  отн. нас. к. э. и  $C_{\text{хин}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) составляет  $\theta_{\text{оп}} = \Gamma/\Gamma_{\infty} = 0,0018$ , т. е. поверхность заполнена лишь на  $\sim 0,2\%$ . Рассматриваемый адсорбционный процесс имеет место, очевидно, при значительно более отрицательных потенциалах, чем «пик десорбции», отвечающий, как показан А. Н. Фрумкиным (13), максимальному  $\partial\theta/\partial E$ .

Специальными опытами было установлено, что адсорбция продукта восстановления хинина (по изохинолиновому ядру (10)), т. е. продукта вызывающего рассматриваемую каталитическую волну, подчиняется S-образной изотерме адсорбции А. Н. Фрумкина (14). Величина аттракционного фактора однако, в данном случае невелика, так что изотерму адсорбции Фрумкина можно заменить изотермой Лэнгмюра:

$$\theta_e = \Gamma_e/\Gamma_{\infty} = \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (2)$$

(где  $\theta_e$  и  $\Gamma_e$  — равновесные значения) и для дальнейших расчетов можно пользоваться результатами работы Делаксая и Файка (15).

Принимая в качестве первого приближения, что на капле достигается адсорбционное равновесие, т. е.  $y' = \Gamma/\Gamma_e \approx 1$ , находим из (2)  $\beta' = 0,05 \text{ ммоль}^{-1}$  и  $\beta'C/a$  (или  $C^0/a$  по обозначениям (15))  $= 0,0018$ . Исполняя эту величину по рис. 4 работы (15), находим значение  $y_0'' = \Gamma/\Gamma_e = 0,05$  и после внесения в него поправки на большую чем в (15) величину

$\Gamma/\Gamma_{\infty} (1,25 \cdot 10^4 \text{ см}^4/\text{сек} \cdot \text{моль})$  получим второе приближение  $y'' = 0,069$  и  $\theta_e = \theta_{\text{оп}}/y'' = 0,026$ . Подставляя это значение  $\theta_e$  в  $\beta$  (2), находя  $\beta$  и вновь повторяя весь ход расчетов, находим окончательно:  $\beta = 0,9 \text{ ммоль}^{-1}$ ,  $y = 0,069$  и  $\theta_e = 0,026$ . Эти данные показывают, что в рассматриваемых условиях адсорбционное равновесие достигается лишь на  $\sim 7\%$  ( $y \approx 0,07$ )\*. При увеличении времени адсорбции  $t$  величина  $y$ , а следовательно и  $\Gamma$ , должны возрастать и по (1) при этом должен увеличиваться  $i_{\text{пов}}$ . Действительно, как видно из рис. 4, при изменении высоты ртутного столба наблюдается заметное изменение адсорбционной каталитической волны. Появлением и увеличением  $i_{\text{пов}}$  можно объяснить и возрастание волн с ростом  $t$  при катализе пиридином<sup>(16,3)</sup> и другими веществами<sup>(17)</sup>.

Величина  $\beta$ , как показал А. Н. Фрумкин<sup>(18)</sup>, резко падает при увеличении катодного потенциала, поэтому для многих веществ, каталитические волны которых наблюдаются при менее катодных потенциалах чем 2-я волна хинина, следует ожидать значительно больших значений  $\beta$ , а следовательно<sup>(15)</sup>  $y$  и  $\Gamma$ , так что для их волн  $i_{\text{пов}}$  на несколько порядков должен превышать  $i_{\text{об}}$ . Если при этом  $y \approx 1$ , то каталитические волны не зависят от высоты ртутного столба.

Следует отметить, что изменение  $\beta$  с потенциалом<sup>(18)</sup> является причиной снижения тока на кинетических и каталитических<sup>(5)</sup> волнах;<sup>(19)</sup>.

Автор признателен академику А. Н. Фрумкину за помощь в работе

Институт электрохимии Академии наук СССР

Поступило  
20 I 1960

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Б. Цфасман, Зав. лаб., 22, 131 (1956). <sup>2</sup> Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., 15, 1299 (1949). <sup>3</sup> С. Г. Майрановский, ДАН, 114, 1272 (1957). <sup>4</sup> N. S. Hush, Zs. Elektrochem., 61, 734 (1957). <sup>5</sup> С. Г. Майрановский, ДАН, 120, 1294 (1958). <sup>6</sup> Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярграфический метод, М., 1959, стр. 639. <sup>7</sup> R. Brdicka, K. Wiesner, Coll., 12, 138 (1947). <sup>8</sup> D. Kern, J. Am. Chem. Soc., 75, 2473 (1953). <sup>9</sup> Я. Коутецкий, В. Гануш, С. Г. Майрановский, ЖФХ, 34, №3, 651 (1960). <sup>10</sup> I. Bartek, M. Sernoch, F. Santavy, Coll., 19, 605 (1954). <sup>11</sup> B. E. Conway, J. O. M. Boskris, B. Lovgheck, Proc. VI Meet. Intern. Com. Electrochem. London, 1955, p. 207. <sup>12</sup> R. Brdicka, Coll., 12, 522 (1947). <sup>13</sup> А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 41. <sup>14</sup> А. Н. Фрумкин, Тр. Инст. им. Л. Я. Карпова, №4, 64 (1925). <sup>15</sup> P. Delahay, S. Fike, J. Am. Chem. Soc., 80, 2628 (1958). <sup>16</sup> С. Г. Майрановский, ЖФХ, 33, №3, 691 (1959). <sup>17</sup> V. Vojir, Coll., 18, 629 (1953). <sup>18</sup> А. Н. Фрумкин, Тр. Инст. им. Л. Я. Карпова, №5, 3 (1926). <sup>19</sup> С. Г. Майрановский, ДАН, 133, №1 (1960).

\* Следует иметь в виду, что приведенный расчет дает лишь порядок величин, так как, вообще говоря,  $k_1 \neq k_{-1}$ .

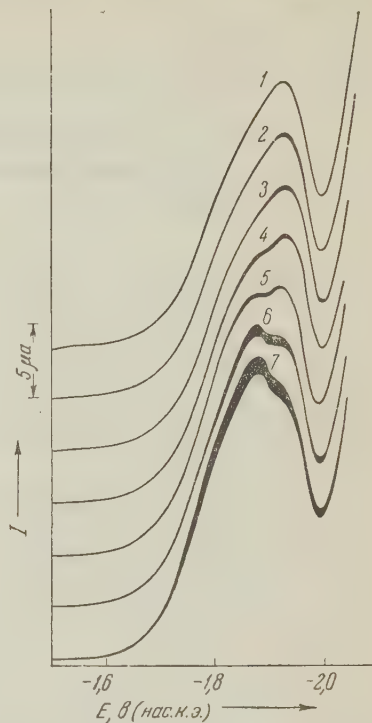


Рис. 4. Каталитическая волна при  $C_{\text{хин}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  и разных  $h_{\text{Hg}}$  (см): 1—100; 2—90; 3—80; 4—70; 5—60; 6—50; 7—40 (неиспр.)



И. Е. НЕЙМАРК, В. М. ЧЕРТОВ, Р. Ю. ШЕЙНФАЙН и Н. С. КРУГЛИКОВА

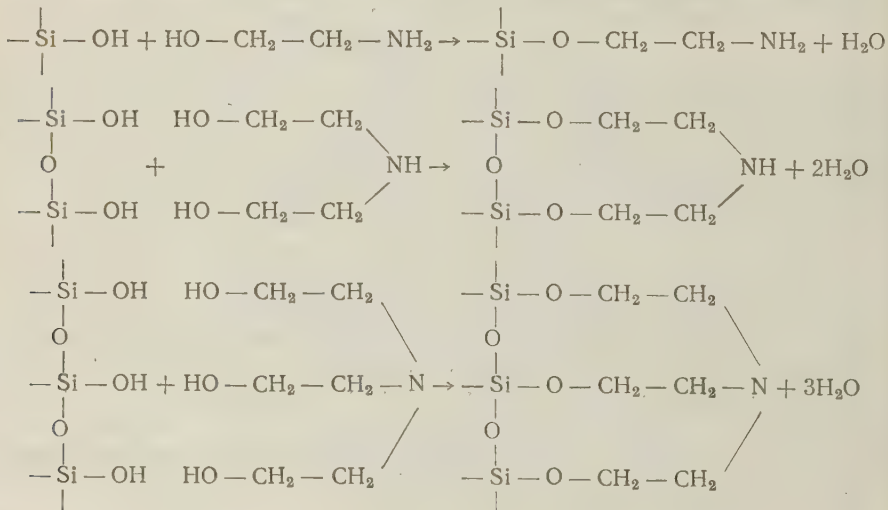
# СИНТЕЗ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СИЛИКАГЕЛЕЙ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 22 II 1960)

Химическое модифицирование поверхности гидратированных силикатов и высокодисперсного непористого кремнезема путем замены гидроксильных групп на различные радикалы не сообщает им свойства селективности. На таких модифицированных образцах, хотя и в разной степени, уменьшается адсорбция как полярных, так и апольярных веществ (<sup>1-7</sup>). Между тем придание силикагелю ярко выраженной селективности в отношении адсорбции тех или иных веществ могло бы значительно расширить возможности его применения.

В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу, провести химическое модифицирование силикагеля с целью придания ему основных свойств. Такое модифицирование должно было бы обусловить избирательную адсорбцию веществ кислого характера, которые слабо адсорбируются на силикагеле. Сорбенты с основными свойствами могут найти также применение в качестве катализаторов реакций дегидрирования и др.

В (<sup>8, 9</sup>) избирательность действия силикагеля была достигнута насыщением последнего водяными растворами аммиака и этилендиаминa. Такой силикагель, содержащий на своей поверхности аминогруппу, обладал способностью координационно связывать элементы, образующие аммиакаты (Cu, Zn, Co и др.). Работами (<sup>10-13</sup>), а также нашей лаборатории была показана возможность введения в силикагель органических остатков с помощью реакции этерификации. Мы полагали, что, применяя для этерификации спирты, содержащие аминогруппу (<sup>14</sup>), можно сообщить силикагелю основные свойства. В данном исследовании для этой цели был использован ряд аминоспиртов с различной степенью основности (моно-, ди- и триэтанол-амины). Во всех случаях, как нам представлялось, взаимодействие силикагеля с аминоспиртами должно было протекать согласно реакциям:





днако при этом следует учесть возможные стерические затруднения, вследствие чего, вероятно, не все гидроксилы ди-, а особенно триэаноламина, вовлекаются в этерификацию. Поэтому приведенные реакции могут являться лишь схематическим изображением процесса.

Для химического модифицирования применялись гидратированные образцы крупнопористого силикагеля. Аминирование проводилось двумя путями: в колбе с обратным холодильником при температуре 100—160° С в атоклаве при 160—250° в течение 2—5 час. Силикагель, подвергнутый такой обработке, откачивался в вакуумном шкафу при 100—180° и давлении 10<sup>-3</sup> мм в течение 2—6 час.

Модифицированные силикагели анализировались на содержание в них аминоспиртовых групп. Для этой цели навеска образца заливалась избытком титрованного раствора соляной кислоты. После встряхивания раствор отделялся от образца и оттитровывался щелочью по метилроту. Для исход-

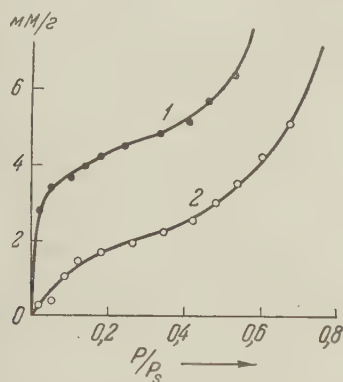


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на исходном (1) и модифицированном моноэтанол-амином (2) силикагелях

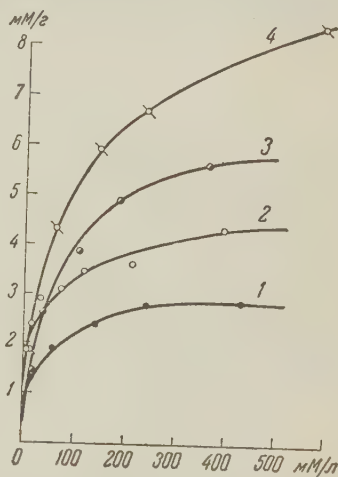


Рис. 2. Изотермы адсорбции уксусной кислоты из растворов в  $\text{CCl}_4$  на исходном (1) и модифицированных силикагелях: 2 — 1,75 мэкв/г  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ -групп; 3 — 1,75 мэкв/г  $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ -групп; 4 — 3,3 мэкв/г  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ -групп

ных и аминированных образцов были сняты изотермы адсорбции паров метилового спирта, диэтиламина, углекислого газа и уксусной кислоты из растворов в четыреххлористом углероде. Все изотермы снимались при 20°. При обработке силикагеля этаноламинами и длительной откачке в вакууме при 100—180° на поверхности силикагеля удерживалось 1,2—13,5 мэкв/г этаноламина. Специальными опытами по десорбции аминированных силикагелей откачкой их в вакууме при 10<sup>-5</sup> мм и 200° было показано, что наиболее прочно удерживаются 1,2—1,75 мэкв/г этаноламина, которые, несомненно, связаны с поверхностью силикагеля силами химического сродства. Это может служить подтверждением приведенного нами ранее механизма аминирования.

На рис. 1 представлены начальные участки изотерм адсорбции метилового спирта на аминированном и исходном образцах силикагеля. Как видно из рис. 1, аминирование силикагеля аминоспиртовыми группами, как и в случае модифицирования любыми другими органическими радикалами (1—7), приводит к существенному уменьшению величины адсорбции в начальных участках изотерм и к смещению области относительных давлений, соответствующих резкому подъему средних частей изотерм в сторону более высоких относительных давлений. Такое снижение адсорбции связано с уменьшением донорно-акцепторного взаимодействия молекул метилового спирта с модифицированной поверхностью силикагеля.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции уксусной кислоты из растворов в  $\text{CCl}_4$  на исходном и аминированных силикагелях. Как видно на рис. 2, введение в силикагель органического радикала с аминогруппой вызывает увеличение адсорбции уксусной кислоты. Для образца с большим содержанием амина это различие в адсорбционных свойствах выступает еще более резко (кривые 2 и 4). При одинаковой степени модифицирования изотерма адсорбции уксусной кислоты для образца, обработанного триэтаноломином, расположена выше изотермы, снятой на образце, обработанном моноэтаноламином (кривые 2 и 3). При переходе от исходного к модифицированному силикагелю наблюдается также увеличение адсорбции окислительного газа, как это видно из рис. 3.

Интересно было выяснить, как аминирование силикагеля скажется на адсорбции веществ основного характера. С этой целью были сняты изотермы

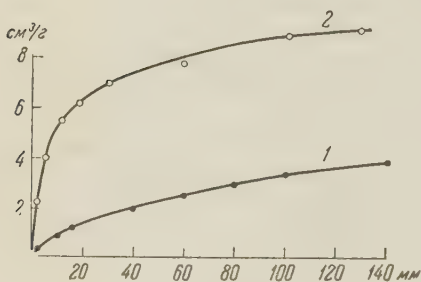


Рис. 3. Изотермы адсорбции углекислого газа на исходном (1) и модифицированном моноэтаноламином (2) силикагелях

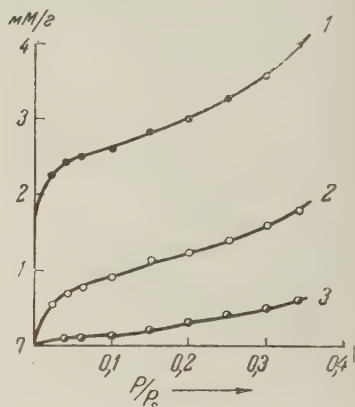


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров диэтиламина на исходном (1) и модифицированных силикагелях: 2 — моноэтаноламином; 3 — триэтанололамином. Содержание аминоспиртовых групп 1,75 мэкв/г

адсорбции диэтиламина на исходном и аминированных образцах. Эти изотермы представлены на рис. 4, из которого видно, что при переходе от исходного к аминированному силикагелю адсорбция диэтиламина сильно уменьшается. Особенно резко снижается адсорбция для образца, обработанного триэтанололамином.

Уксусная кислота, как известно, адсорбируется на силикагеле с образованием водородной связи (<sup>15</sup>). В случае аминированных силикагелей адсорбционная связь с уксусной кислотой значительно прочнее. Это и обуславливает повышение адсорбционного потенциала аминированного силикагеля в отношении уксусной кислоты и увеличение ее адсорбции при переходе от исходного к аминированному силикагелю. Повышенная адсорбция двуокиси углерода также обязана основным свойствам аминированного образца. Таким образом, в обоих случаях на модифицированных силикагелях имеет место хемосорбция. Прочность последней растет с ростом щелочных свойств поверхности. При переходе от первичных к третичным алифатическим аминам их основные свойства усиливаются (<sup>16</sup>). Это объясняет более высокое расположение изотерм адсорбции веществ кислого характера на силикагеле, аминированном триэтанололамином, по сравнению с адсорбцией на образцах, модифицированных моноэтаноламином.

Для диэтиламина, обладающего основными свойствами, аминогруппы не являются активными адсорбционными центрами, вследствие чего наблюдается уменьшение адсорбции последнего на аминированных силикагелях.

ных. Вогнутая форма изотермы адсорбции диэтиламина на образце, обработанном триэтаноломином, свидетельствует о чрезвычайно слабом взаимодействии адсорбата с адсорбентом. Таким образом, приведенные данные показывают, что путем модифицирования поверхности силикагеля органическими радикалами с определенными функциональными группами можно придать ему специфические адсорбционные свойства. Замена гидроксильных групп поверхности кремнезема радикалами с кислотными остатками, вероятно, приведет к получению избирательного адсорбента по отношению к основным веществам и созданию ненабухающего ионообменника на основе силикагеля. Этим путем можно будет также создать избирательные контактеры кислотно-основного катализа.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского Академии наук УССР

Поступило  
20 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свинцова, ДАН, 108, 871 (1956). <sup>2</sup> И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Сборн. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1958, стр. 128. <sup>3</sup> Р. Ю. Шейнфайн, И. Е. Неймарк, Тр. научно-технич. конфер. по вопросам получения структуры и свойств сорбентов, Л., 1959, стр. 136. <sup>4</sup> К. Н. Еберт, Monatsh. Chem., 88, 275 (1957). <sup>5</sup> А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, ДАН, 124, 617 (1959). <sup>6</sup> И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева и др., ДАН, 129, 131 (1959). <sup>7</sup> М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 4 (1960). <sup>8</sup> В. Б. Алесковский, А. И. Михеева, Тр. научно-технич. конфер. по вопросам получения, структуры и свойств сорбентов, Л., 1959, стр. 80. <sup>9</sup> А. И. Михеева, В. Б. Алесковский, Изв. высш. уч. зав., сер. хим. и хим. техн., 1, 69 (1958). <sup>10</sup> О. М. Джигит, А. В. Киселев и др., ДАН, 70, 441 (1950). <sup>11</sup> К. В. Топчиева, А. П. Баллод, ДАН, 75, 247 (1950). <sup>12</sup> W. Stöber, G. Bauer, K. Thomas, Lieb. Ann., 604, 104 (1957). <sup>13</sup> R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, 1957. <sup>14</sup> Берри, Джейс, Керби, Пат. США 2757098, 1956; РЖХим 20072. (1959). <sup>15</sup> А. В. Киселев, И. А. Вормс и др., ЖФХ, 19, 83 (1945). <sup>16</sup> Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Л., 1959, стр. 212.



Ю. В. ПЛЕСКОВ

## РОЛЬ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 12 II 1960)

Исследования анодного растворения германия показали, что этот процесс протекает с участием дырок. При достаточно высокой плотности тока анодного растворения германия  $n$ -типа, в котором дырки являются основными носителями, граница германий — электролит является своего рода коллектором дырок, причем имеет место «умножение тока» на коллекторе, связанное с участием в реакции и свободных электронов полупроводника. Другими словами, переходящий в раствор атом германия передает электроны одновременно в валентную (для чего необходимы дырки) и в свободные зоны. Суммарное уравнение реакции (в кислой среде)  $\text{Ge} + x \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 + (4-x)\text{H}^+ + 4\text{H}^+$ . Для коэффициента умножения тока  $\alpha'_0 = 4/$  (равного отношению предельного тока анодного растворения к предельному току диффузии дырок из объема полупроводника к его поверхности) разные авторы (<sup>1-4</sup>) приводят значения от 1,3 до 4,4. Были сделаны попытки связать величину  $\alpha'_0$  с той или иной молекулярной схемой реакции (<sup>3,5</sup>). Задачей настоящей работы являлось изучение зависимости  $\alpha'_0$  от условий анодного растворения германия.

### Методика эксперимента

Для измерения  $\alpha'$  мы воспользовались методом, предложенным Брэтеном и Гэрреттом (<sup>1</sup>). Электрод из электронного германия с удельным сопротивлением 3 ом·см и диффузионной длиной дырок 0,7 мм был выполнен в виде тонкого (толщиной около 0,1 мм) диска диаметром 8 мм, на одной стороне которого находился  $p$ — $n$ -переход, а другая сторона погружалась в раствор. По окружности электрода расположен кольцевой омический контакт, припаянный оловом. Качество контактов проверялось снятием вольтамперных характеристик в постоянном и переменном токе. Поверхность электрода (за исключением участка, погруженного в электролит) была изолирована с помощью чистого парафина. Площадь поверхности раздела германий — раствор составляла 0,25 см<sup>2</sup>, площадь  $p$ — $n$ -перехода 0,2 см<sup>2</sup>. Анодное растворение германия проводилось при постоянном потенциале, соответствующем предельному току растворения; в качестве потенциостата мы использовали электронный полярограф ПЭ-312. С помощью  $p$ — $n$ -перехода, включенного в пропускном направлении, осуществлялась инжекция в область  $n$ -типа дырок, которые диффундировали к поверхности раздела германий — раствор и участвовали в реакции растворения. Увеличение тока анодного растворения  $\Delta I_a$  в зависимости от тока инжекции  $I_p$  записывалось автоматически\*. Из полученных данных мы рассчитывали величину коэффициента усиления по току  $\alpha = d(\Delta I_a)/dI_p$  нашей системы, который можно записать в форме  $\alpha = \gamma\beta\alpha'$ , где  $\gamma$  — эффективность эмиттера (доля дырочного тока в токе  $p$ — $n$ -перехода),  $\beta$  — коэффициент пропус-

\* Для большей точности мы измеряли на опыте не  $\Delta I_a$ , а величину  $\Delta I_a - I_p$  (путем соответствующего устройства электрической схемы), т. е. увеличение электронного тока через поверхность электрода.



ния (доля инжектированных эмиттером дырок, которые достигают коллектора, не рекомбинируя),  $\alpha'$  — коэффициент умножения тока на коллекторе (увеличение обратного тока коллектора при увеличении тока дырок на единицу). В плоскостных триодах аналогичной конструкции эффективность эмиттера  $\gamma$  и коэффициент пропускания  $\beta$  весьма близки к 1, так что поток инжекции дырок на поверхность германий — раствор с точностью 2—3% равен пропускному току  $p-n$ -перехода  $I_p$ . Скорость поверхностной рекомбинации на границе германий — водный раствор невелика, как это следует из литературы (<sup>3,6</sup>) и наших косвенных данных. Следовательно, измеренная на опыте величина  $d(\Delta I_a)/dI_p$  практически совпадает с коэффициентом умножения тока  $\alpha'$  реакции анодного растворения.

## Полученные результаты

На рис. 1 приведена зависимость  $\Delta I_a - I_p$  от  $I_p$  для анодного растворения германия в 1 N  $H_2SO_4$  в темноте и при освещении с различной интенсивностью  $E$ ; на рис. 2 и 3 — рассчитанные из этих данных зави-

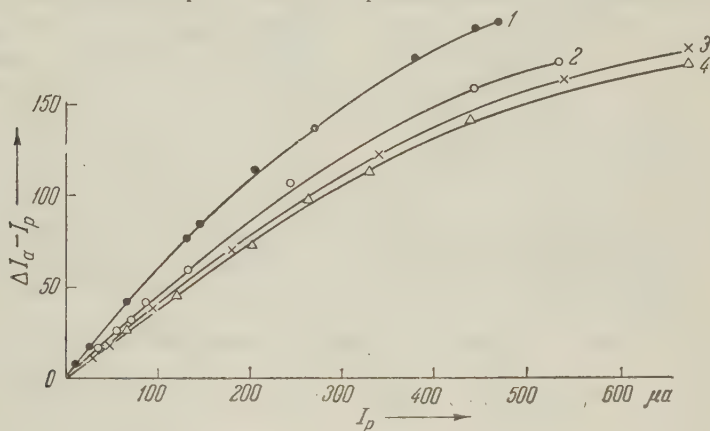


Рис. 1. Ускорение анодного растворения германия ( $\mu A$ ) в 1N  $H_2SO_4$  в зависимости от тока инжекции через  $p-n$ -переход. Освещенность электрода (в условных единицах): 1 — 0; 2 — 3,5; 3 — 5,8; 4 — 7,5

симости  $d(\Delta I_a)/dI_p$  от  $I_p$  и  $E$ . Освещенность  $E$  определялась по увеличению обратного тока  $I_s$   $p-n$ -перехода при освещении (при обратном смещении 3 в) и приводится в условных единицах  $\Delta I_s/I_{s\text{темн}}^0$ .

Из рис. 1 видно, что при небольших значениях  $I_p$  ( $I_p \leq I_a^0$ ) имеет место прямая пропорциональность между  $\Delta I_a$  и  $I_p$ , отмеченная ранее (<sup>1</sup>), т. е.  $d(\Delta I_a)/dI_p$  сохраняет постоянное значение. Коэффициент умножения тока  $\alpha'_0 = [d(\Delta I_a)/dI_p]_{I_p=0}$ , рассчитанный по кривой 1 (рис. 1), составляет 1,6—1,7 (рис. 2), что хорошо согласуется с результатами прямых измерений Брэтгена и Гэрретта (<sup>1</sup>) (1,4—1,8) и близко к значению 1,4, полученному Улиром менее прямым методом (<sup>4</sup>), а также к величине 1,6—2,5, рассчитанной по косвенным данным Геришера и Бека (<sup>2,8</sup>) с учетом нашей работы (<sup>7</sup>) \*\*. Величина  $\alpha'_0$  не зависит от потенциала гер-

\* В отсутствие инжекции нормальный предельный ток анодного растворения применявшихся электродов  $I_a^0$  составлял около 90  $\mu A$ .

\*\* В работах (<sup>2,8</sup>) инжекция дырок в германий производилась не помощью  $p-n$ -перехода, а в результате реакции восстановления  $K_3Fe(CN)_6$ , которая протекает с участием валентных электронов. Отношение  $\Delta I_a$  к току восстановления  $K_3Fe(CN)_6$  составляло 1,3—1,7. По нашим данным (<sup>7</sup>), доля валентных электронов в восстановлении  $K_3Fe(CN)_6$  на германиевом электроде составляет 0,6—0,8 (а не 1, как предполагали авторы работ (<sup>2,8</sup>)).

мания (в интервале 1—3 в) и одинакова при растворении в 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 N KOH; в 48%-м растворе HF  $\alpha'_0 = 1,3^*$ .

При увеличении  $I_p$  относительно  $I_a^0$   $d(\Delta I_a)/dI_p$  уменьшается и при  $I_p \approx 5 I_a^0$  составляет 1,15, а при  $I_p \approx 10 I_a^0$  всего 1,03. Освещение электрода не изменяет характера зависимости  $d(\Delta I_a)/dI_p$  от  $I_p$  (рис. 2), однако абсолютная величина  $d(\Delta I_a)/dI_p$  уменьшается с ростом освещенности  $E$  (рис. 3).

Из рис. 1 видно, что с увеличением потока инжекции величина  $\Delta I_a - I_p$  стремится к некоторому пределу; экстраполяция кривых 1—

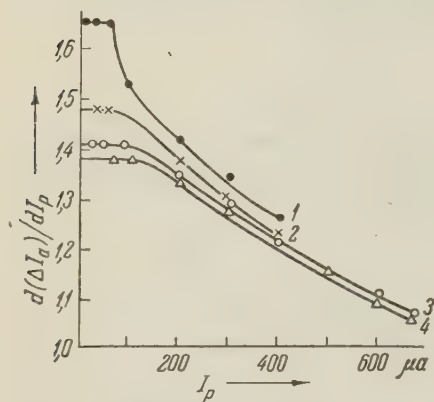


Рис. 2. Зависимость умножения тока от тока через  $p$ - $n$ -переход  $I_p$ . Освещенность электрода: 1 — 0; 2 — 3,5; 3 — 5,8; 4 — 7,5

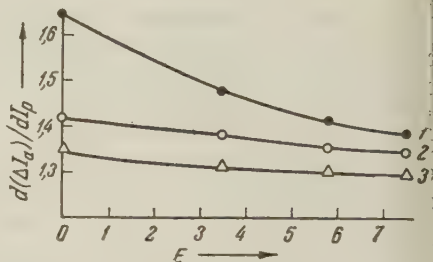


Рис. 3. Зависимость умножения тока от освещенности электрода  $E$ . Ток через  $p$ - $n$ -переход: 1 — 0; 2 — 200 мкА; 3 — 300 мкА

(рис. 1) на  $I_p \rightarrow \infty$  (путем построения этих кривых в координатах  $\frac{1}{\Delta I_a - I_p}, \frac{1}{I_p}$ ) дает предельное значение около 200—250 мкА (что в 2—3 раза превышает  $I_a^0$ ).

### Обсуждение результатов

Наблюдавшаяся нами зависимость коэффициента умножения тока от анодного растворения германия от тока инжекции дырок качественно подтверждается результатами опубликованной недавно работы Бен и Гершера<sup>(8)</sup>. По данным этих авторов, ускорение анодного растворения германия  $n$ -типа в 0,1 N NaOH в присутствии  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  зависит от концентрации последнего, причем с ростом этой концентрации и, следовательно, скорости  $I_{\text{восст.}}$  восстановления феррицианида значение  $\Delta I_a/I_{\text{восст.}}$  уменьшается. Однако в цитированной работе не исследовался вопрос о доле  $\gamma$  валентных электронов в токе восстановления  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Если принять, что  $\gamma$  мало меняется при изменении концентрации феррицианида, то уменьшение  $\Delta I_a/I_{\text{восст.}} = \alpha'\gamma - 1$  связано в основном с уменьшением  $\alpha'$  при увеличении скорости инжекции дырок восстановлением  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Производная  $d(\Delta I_a)/dI_p$  характеризует зависимость электронной составляющей  $I_n$  суммарного тока анодного растворения  $I_a = I_p + I_n$  от дырочного тока через поверхность:  $d(\Delta I_a)/dI_p = 1 + d(I_n)/dI_p$ . Уменьшение ее с ростом  $I_p$  означает, что с увеличением потока дырок на поверхность растворяющегося германия увеличивается преимущественно дырочная компонента тока растворения. Из измеренного эксперименталь-

\* По нашим данным, предельный ток анодного растворения германия в 4—5 раз выше, чем в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  KOH, что, возможно, объясняется значительной скоростью рекомбинации на границе германий — раствор HF.

значения  $\alpha'_0 = 1,65$  следует, что в процессе анодного растворения (без инжекции) при переходе 1 атома германия из кристаллической решетки раствор потребляется 2,4 дырки и 1,6 электрона переходит в зону проводимости. При увеличении инжекции (с помощью  $p-n$ -перехода или при освещении) доля дырок и свободных электронов изменяется при максимальном значении  $I_p$ , достигнутом в настоящей работе, составляет, соответственно, 3,9 и 0,1. Непрерывное изменение макроскопического значения  $\alpha'$  (т. е. производной  $d(\Delta I_a)/dI_p$ ) при сохранении постоянными состава раствора, потенциала и других условий растворения (кроме величины инжекции) не позволяет, очевидно, связать эту величину с какой-либо определенной молекулярной схемой реакции растворения, например, предположив, что какая-либо промежуточная стадия протекает исключительно с участием дырок<sup>(3,5)</sup>. По-видимому, процесс идет одновременно двумя путями (с передачей заряда в валентную и свободную зоны полупроводника).

С другой стороны, увеличение абсолютного значения электронной составляющей тока растворения при увеличении дырочного тока служит известным подтверждением точки зрения Дьюалда<sup>(9)</sup>, согласно которой дырочный и электронный токи не относятся к двум независимым путям анодного растворения, но связаны с элементарным актом реакции. Можно предположить, что наблюдаемое уменьшение  $d(\Delta I_n)/dI_p$  с ростом скорости растворения связано с тем, что при больших токах через поверхность германий — электролит становится существенной рекомбинация в слое пространственного заряда, величина которой обычно принимается незначительной, и число дырок участвующих в реакции, оказывается меньше, чем ток инжекции. В этом случае микроскопическое значение коэффициента умножения тока  $\alpha'$  (которое определяется числом дырок и свободных электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции) отличается от приведенных выше измеренных на опыте значений.

Приношу глубокую благодарность проф. Б. Н. Кабанову за помощь при обсуждении результатов.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell Syst. Techn. J., **34**, 129 (1955).
- <sup>2</sup> H. Gerischer, F. Beck, Zs. phys. Chem., N. F., **13**, 389 (1957). <sup>3</sup> J. B. Flynn, J. Electrochem. Soc., **105**, 715 (1958). <sup>4</sup> A. Uhlig, Bell Syst. Techn. J., **35**, 333 (1956).
- <sup>5</sup> D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **103**, 252 (1956). <sup>6</sup> W. W. Harvey, H. C. Gatos, J. Appl. Phys., **29**, 1267 (1958). <sup>7</sup> Ю. В. Плесков, ДАН, **130**, 363 (1960).
- <sup>8</sup> F. Beck, H. Gerischer, Zs. Elektrochem., **63**, 943 (1959). <sup>9</sup> J. F. Dewald, В кн. Semiconductors (Am. Chem. Soc. Monograph., № 140), N. Y., 1959.



И. В. САЛЛИ и И. С. МИРОШНИЧЕНКО

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА ПРИ БОЛЬШОЙ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 17 II 1960)

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по затвердеванию сплавов при больших скоростях охлаждения (<sup>1-5</sup>) показывают, что как в случае кристаллизации из расплава, так и в случае получения сплавов путем электроосаждения или напыления в вакууме можно получить сильно пересыщенные твердые растворы\*. Анализ этих работ показывает, что скло-

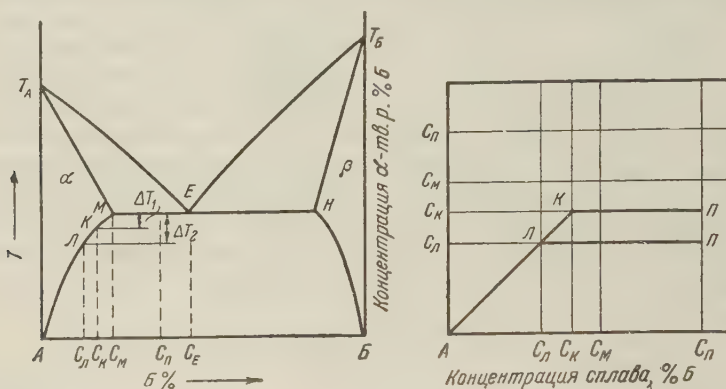


Рис. 1. Диаграмма состояния и зависимость состава  $\alpha$ -твердого раствора от концентрации сплава для двух степеней переохлаждения:  $\Delta T_1$  (кривая АЛКМ) и  $\Delta T_2$  (кривая АЛН)

ностью к образованию сильно пересыщенных первичных твердых растворов обладают, как правило, системы, в которых имеются промежуточные фазы.

В некоторых работах (<sup>6-8</sup>) возможность образования сильно пересыщенных твердых растворов связывается с бездиффузионной кристаллизацией, которая, по мнению авторов, может осуществляться в сплавах при больших скоростях охлаждения.

Ниже приводятся экспериментальные исследования формирования структуры сплавов, охлажденных с большой скоростью по методике, описанной в работе (<sup>9</sup>). Согласно этой методике вылетающая из печи капля расплава затвердевает в виде тонкой пленки между двумя движущимися навстречу друг другу медными пластинами. Применение этой методики позволяет получить скорости охлаждения  $\sim 10^5$  град/сек. При этом небольшие переохлаждения достигаются в тонком слое расплава, прилегающем непосредственно к поверхности раздела между расплавом и охлаждающим элементом. В слоях более удаленных переохлаждение несколько уменьшается. Это обстоятельство дает возможность проследить за особенностями кристаллизации при различных степенях переохлаждения.

\* Сильно пересыщенными твердыми растворами в данной работе считаются растворы с концентрацией, превышающей максимальную растворимость при эвтектической (перитектической) температуре ( $C_M$ ).



Для изучения пленок толщиной 0,05—0,2 мм применялись металлографический и рентгеноструктурный способы исследования, а также количественный фазовый анализ по методу Шейля — Салтыкова. Исследованию подвергались сплавы с концентрацией от  $C_M$  (рис. 1) до эвтектической. Состав первичного твердого раствора определялся по данным замеров периода кристаллической решетки, состав сплава — химическим анализом пленок. Результаты исследования сводятся к следующему.

I. В сплавах Al — Si, Pb — Sn, Ni — Sn, относящихся к бинарным эвтектическим системам, не образующих промежуточных фаз, возникают первичные твердые растворы с концентрацией меньше  $C_M$ . На рис. 1 показано изменение состава первичного твердого раствора с изменением состава сплава для двух переохлаждений:  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$ . Таким образом, с увеличением скорости охлаждения концентрация первичного твердого раствора не повышается, как это должно следовать из теории бездиффузионной кристаллизации, а, наоборот, понижается.

II. В системах, образующих промежуточные фазы, при большой скорости охлаждения могут возникать первичные твердые растворы с концентрацией, намного превышающей  $C_M$ . В исследованных системах Al — Mn, Al — Cr образуются твердые растворы замещения с максимальной растворимостью Mn до 9,8 вес.% и Cr до 5,5 вес.%. В системах Ni — C и Co — C образуются твердые растворы внедрения с максимальной растворимостью углерода 1,8 и 1,6% соответственно. В сплавах этой системы также наблюдается некоторая максимальная растворимость, выше которой первичный твердый раствор не пересыщается, а сплавы с концентрацией, превышающей  $C_M$ , кристаллизуются с образованием двух фаз. Причем второй фазой в этих случаях является метастабильная фаза:  $MnAl_4$  в сплавах Al — Mn,  $Cr_2Al_{11}$  в сплавах Al — Cr,  $Ni_3C$  и  $Co_3C$  в сплавах Ni — C, Co — C соответственно. В сплавах Fe — C также не удается при больших скоростях охлаждения получить растворимость C в  $\gamma$ -Fe, превышающую максимальную растворимость при эвтектической температуре.

Наоборот, содержание углерода в быстроохлажденном аустените всегда меньше максимальной растворимости при эвтектической температуре.

Изменение скорости охлаждения в довольно широких пределах практически не изменяет максимальной растворимости  $C_M$ , если не принимать во внимание некоторого уменьшения максимальной растворимости с увеличением переохлаждения, подобно наблюдаемому в сплавах без промежу-

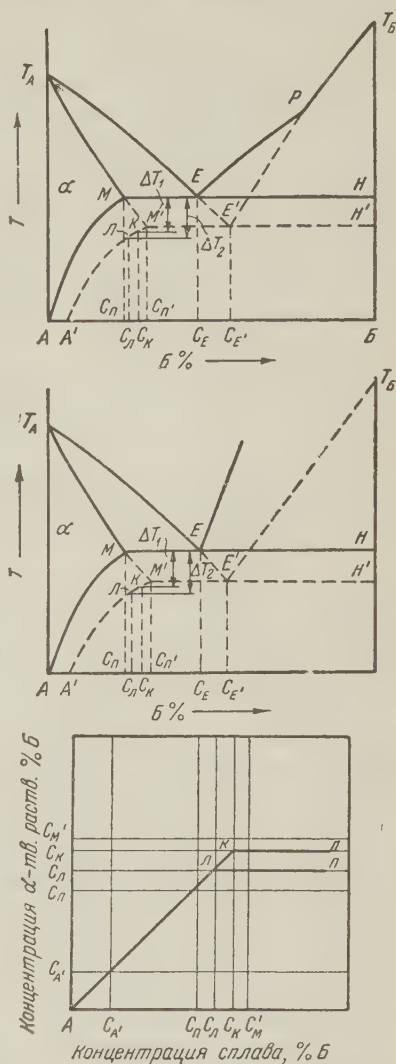


Рис. 2. Два основных типа диаграмм состояния с промежуточными фазами и зависимость состава  $\alpha$ -твердого раствора от концентрации сплава в системах с промежуточными фазами для двух степеней переохлаждения:  $\Delta T_1$  (кривая АЛКП) и  $\Delta T_2$  (кривая АЛП)

жуточных фаз. Возможно, что при дальнейшем повышении скорости охлаждения в системах с несколькими промежуточными фазами можно получить увеличение растворимости за счет кристаллизации менее стабильной промежуточной фазы.

При одновременной кристаллизации стабильной и метастабильной фаз в сплавах возникает и два твердых раствора: один с концентрацией  $C_m$ , другой, сильно пересыщенный — с концентрацией  $C'_m$ . На рентгенограммах этих случаях наблюдается соответственно две системы линий.

На основании этих данных большое число диаграмм состояния с промежуточными фазами можно представлять в виде двойных диаграмм состояния со сплошными (стабильное равновесие) и пунктирными (метастабильное равновесие) линиями. На рис. 2 схематично представлены два типа таких диаграмм. Там же показана зависимость состава первичного твердого раствора от концентрации для двух значений переохлаждения. Когда скорость охлаждения расплава недостаточна для обеспечения кристаллизации по метастабильной диаграмме, формирование сплава будет происходить по стабильной диаграмме состояния и изменение состава первичного твердого раствора с изменением концентрации сплава будет происходить так, как это показано на рис.

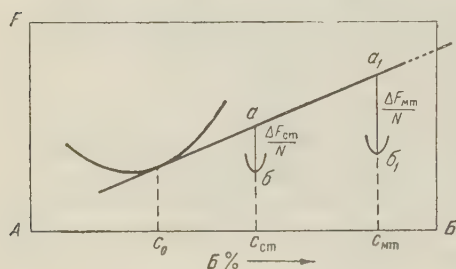


Рис. 3. Схематическое расположение кривых свободной энергии в системе с промежуточной фазой

Эвтектическая точка для равновесия первичный раствор — метастабильная фаза сдвигается в сторону метастабильной фазы, а температура плавления ее снижается при этом тем больше, чем менее стабильна промежуточная фаза. Так, в сплавах Co — C эвтектическая точка сдвигается больше, чем в Fe — C, в Ni — C — больше, чем в Co — C. Экспериментальные данные, приведенные в настоящей работе, показывают, что в исследованных сплавах диффузионные процессы разделения компонент в жидкости успевают проходить даже при скоростях охлаждения  $\sim 10^5$  град/сек. Полученные результаты находятся в соответствии с основными положениями диффузионной теории кристаллизации двухкомпонентных систем. Кристаллизация в системе метастабильной фазы всегда связана с повышением растворимости первичного твердого раствора, находящегося в равновесии с этой метастабильной фазой. И чем менее стабильной будет возникающая промежуточная фаза, тем большую растворимость будет иметь первичный твердый раствор.

Выделение метастабильных фаз обычно объясняется более благоприятными кинетическими условиями для их возникновения, меньшей величиной поверхностного натяжения на границе исходной и выделяющейся фаз (<sup>11</sup>). Однако в том случае, когда метастабильная фаза более удалена от материнской фазы по составу, чем стабильная фаза, существенное значение может иметь изменение свободной энергии системы на атом выделяющегося вещества ( $\frac{\Delta F}{N}$ ) (<sup>12, 13</sup>). Величина  $\frac{\Delta F}{N}$  для стабильной и метастабильной фаз изображена на рис. 3 отрезками  $ab$  и  $a_1b_1$ . При большой разности в концентрациях стабильной и метастабильной фаз значительных пересыщениях материнской фазы величина  $\frac{\Delta F}{N}$  для метастабильной фазы может оказаться больше, чем для стабильной ( $a_1b_1 > ab$ ). В этом случае условия для образования метастабильной фаз будут термодинамически более выгодными. Однако по окончании процесса выделения свободная энергия системы будет больше, чем в случае выпадения стабильной фазы, так как количество метастабильной фазы для рассматриваемого случая всегда меньше количества стабильной фазы. Дальнейшее

сложение свободной энергии системы связано с образованием стабильной фазы за счет распада метастабильной, что в условиях больших скоростей образования может оказаться кинетически невыгодным.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило  
11 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Н. Фридляндер, ДАН, 104, № 3 (1955). <sup>2</sup> G. Falkenhagen, H. Notmann, Zs. Metallkunde, 69, 43 (3) (1952). <sup>3</sup> Д. С. Каменецкая, Пробл. металловед. и физ. металлов, в. 3 (1952). <sup>4</sup> Л. С. Палатник, Б. Т. Бойко, Изв. высш. уч. зав., Физика, 112, № 3 (1958). <sup>5</sup> Д. И. Лайнер, Сборн. Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов, 1949. <sup>6</sup> А. А. Попов, Сборн. Проблемы металловедения и термической обработки, 1956. <sup>7</sup> И. В. Салли, ЖНХ, № 4 (1958). <sup>8</sup> И. В. Салли, Литейное производство, № 7 (1958). <sup>9</sup> И. С. Мирошниченко, И. В. Салли, Зав. лаб., № 11 (1959). <sup>10</sup> Я. С. Уманский, Тр. Московск. инст. металловедения, в. 28, 160 (1949). <sup>11</sup> Л. С. Палатник, Диссертация, Харьков, 1952. <sup>12</sup> A. H. Cottrell, Theoretical Structural Metallurgy, London, 1956. <sup>13</sup> M. Hillert, Acta Metallurgica, 1, № 6 (1953).

Я. И. ТУРЬЯН

# МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВО ВРЕМЕНИ НА НИКЕЛЕВОМ АНОДЕ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 I 1960)

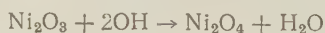
Явление роста кислородного перенапряжения  $\eta$  во времени  $t$  на Ni-аноде при  $i = \text{const}$  до сих пор не находило количественного объяснения. Мы предположили (<sup>1, 2</sup>), что причиной роста  $\eta$ , обусловленного большими  $i$  замедленностью разряда  $\text{OH}'$ -ионов (<sup>1-3</sup>), является то, что на  $\text{NiO}_2$  ( $\text{Ni}_2\text{O}_4$  (<sup>4</sup>)), концентрация которой в поверхностном твердом растворе  $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Ni}_2\text{O}_4$  постепенно растет, больше  $\eta$  на  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (рассматривается анод, уже при  $t = 0$  полностью покрытый  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ). Допущено, что  $\eta$  на  $\text{Ni}_2\text{O}_4$  больше, чем  $\eta$  на  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , в некоторой мере подтверждаемой работой (<sup>5</sup>), показавшей, что  $\eta$  на  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  больше, чем  $\eta$  на  $\text{NiO}$ .

С целью количественной проверки указанных представлений были использованы экспериментальные данные по зависимости  $\eta$  от  $t$  при  $i = \text{const}$  из (<sup>1</sup>) и (<sup>6</sup>) (рис. 1, 6 — 7,5N KOH). Результаты из (<sup>6</sup>) для малых  $t$  и 18° показали аномальный ход кривой  $\eta - t$ , возможно, из-за нестационарности величины поверхности анода (<sup>1</sup>) либо неполного покрытия  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Эти данные были отброшены и  $(\eta)_{t=0}$  находилось экстраполяцией (рис. 1).

При больших  $i$  выделение  $\text{O}_2$  через образование и разложение  $\text{Ni}_2\text{O}_4$  должно быть незначительным по сравнению с другим параллельно идущим процессом (<sup>2</sup>), например



Учитывая это, кинетику накопления  $\text{Ni}_2\text{O}_4$



при одновременном разложении  $\text{Ni}_2\text{O}_4$



можно описать выражением

$$\frac{dS}{dt} = K_1(1 - S) - K_2S;$$

$S$  — часть поверхности анода, занятая  $\text{Ni}_2\text{O}_4$  (принимается близость молярных поверхностей  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_4$ );  $K_1 = K'_1[\text{OH}]^2$ ;  $K'_1$  и  $K_2$  — константы скорости соответственно процессов (2) и (3).

Согласно теории замедленного разряда (<sup>7</sup>), получим с учетом разряда  $\text{OH}'$ -ионов на поверхности твердого раствора  $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Ni}_2\text{O}_4$  ( $[\text{OH}'] = \text{const}$ )

$$i = K_3(1 - S) \exp\left(\frac{\eta F}{2RT}\right) + K_4 S \exp\left(\frac{\eta F}{2RT}\right).$$

Из (4) и (5) (при  $t = 0$   $S = 0$ ), допуская  $K_3 \gg K_4$ , находим:

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln \frac{K_1 K_3}{K_1 + K_2} - \frac{2RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_4}{K_3} \right) + e^{-(K_1 + K_2)t} \right].$$





от  $t$ :

$$\eta = (\eta)_{t=0} + \frac{2RT}{F} K_1 t,$$

что согласуется с опытом (рис. 1).

С увеличением  $t$   $\eta$  стремится к установившемуся во времени значению ( $\eta_{уст}$ ):

$$\eta_{уст} = (\eta)_{t=0} - \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_4}{K_3} \right),$$

что также согласуется с опытом (рис. 1).

Как видно из табл. 1,  $K_1$  зависит от  $i$ , что, по-видимому, связано с некоторым торможением и на других стадиях процесса (изменение [ОН]), значительно меньшим, чем на стадии разряда ОН'-ионов. Подходящая картина наблюдалась <sup>(8)</sup> также при изучении  $\eta$  на Рб-аноде.

Поскольку при постоянной температуре  $K_1$  растет с увеличением  $i$  (табл. 1), при больших  $i$  можно ожидать  $\frac{K_4}{K_3} \gg$

а при малых  $i$   $\frac{K_4}{K_3} \ll \frac{K_2}{K_1}$ . Тогда при больших  $i$  из (11) учетом (8)

$$\eta_{уст} = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln K_4,$$

а при малых  $i$

$$\eta_{уст} = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln K_3 -$$

$$- \frac{2RT}{F} \ln \frac{K_2}{K_1}.$$

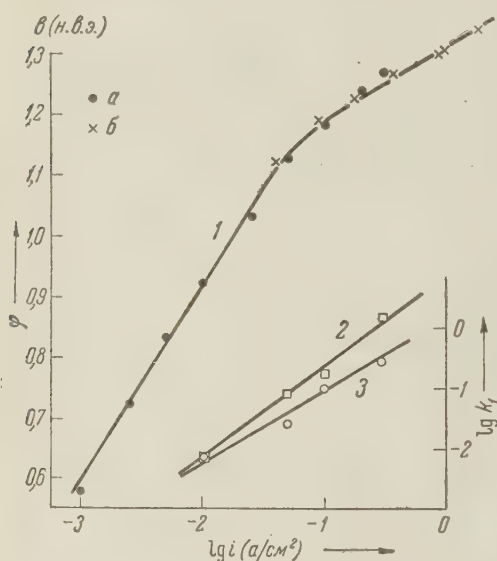


Рис. 2. 1 — зависимость  $\eta_{уст}$  от  $\lg i$  (а — по <sup>(2)</sup>, б — по <sup>(9)</sup>); 2 — зависимость  $\lg K_1$  от  $\lg i$ ; 3 — зависимость  $\phi_{t=0}$  от  $\lg i$

Если учесть, что  $K_1 = K_1'' i^{1,55}$  (рис. 2) и (13), то

$$\eta_{уст} = 2,55 \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln K_3 - \frac{2RT}{F} \ln K_2 + \frac{2RT}{F} \ln K_1'.$$

Уравнение (12) согласуется с опытом уже при  $i > 0,1$  а/см<sup>2</sup>. Это верный линейный участок (рис. 2) зависимости  $\eta_{уст}$  от  $\lg i$  с наклоном  $\sim \frac{2RT}{F} 2,3$  (<sup>2, 9, 10</sup>). Наличие этого участка, соответствующего, согласно (12), полному покрытию анода  $Ni_2O_4$ , было также подтверждено <sup>(11)</sup>.

Уравнения (13) и (14) подтверждаются при меньших  $i$  ( $i < 0,01$  —  $0,02$  а/см<sup>2</sup>, но не ниже  $10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>, когда механизм  $\eta$  изменяется <sup>(2)</sup>) области крутого участка зависимости  $\eta_{уст}$  от  $\lg i$  (<sup>2, 10</sup>) — прямой с угловым коэффициентом 0,320 (рис. 2), что близко к теоретическому значению 0,303 (уравнение (14)). Из (5) и (13) следует, что на этом участке процесс разряда ОН'-ионов идет главным образом на  $Ni_2O_3$ . Каждому значению  $\eta_{уст}$  соответствует определенная величина  $S$ . По мере роста поверхностной концентрации  $Ni_2O_4$  (с увеличением  $i$ ) процесс идет так же на  $Ni_2O_4$ .

На основании (14) и опытных зависимостей  $\eta_{уст}$  от  $\lg i$  (<sup>2</sup>),  $\eta_{t=0}$  от  $i$  и  $K_1$  от  $i$  мы рассчитали, что  $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$  час<sup>-1</sup> при 25°, т. е. как и сл

нельзя ожидать,  $K_1 \gg K_2$ . Примерно такая же величина  $K_2$  получилась в зависимости  $\eta$  от  $t$ . Столь низкое значение  $K_2$  не подтверждает предположения (4) о процессе (3) как о контролирующей стадии даже при очень низких  $i$ , так как при этом расчет дает нереально большую концентрацию  $\text{Ni}_2\text{O}_4$  (например, при  $i = 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>  $[\text{Ni}_2\text{O}_4] = 1,1 \cdot 10^{22}$  моле/см<sup>2</sup>).

Предположение же о процессе



не подтверждается зависимостью  $\eta$  от  $t$ .

На основании зависимости  $\eta_{\text{уст}}$  от  $\lg i$  (при  $i > 0,1$  а/см<sup>2</sup>) и зависимости  $\eta_{t=0}$  от  $\lg i$  мы рассчитали  $K_4/K_3 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ , что исключительно хорошо согласуется с значением  $K_4/K_3$  из зависимости  $\eta$  от  $t$  (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что с увеличением температуры  $K_1$  уменьшается. Этот результат преобладающего влияния температуры на снижение поверхностной концентрации ОН-радикалов по сравнению с ростом при этом  $K_1'$ .

В заключение отметим, что уравнение (5), также при условии  $K_3 \gg K_4$ , также использовалось (12) для описания зависимости  $\eta$  от  $t$  для Pt-анода. Однако кинетика накопления окисла представлена в (12) не такой зависимостью, как у нас, и поэтому зависимость  $\eta$  от  $t$  в (12) получилась совершенно иной.

Лисичанский филиал  
Государственного института азотной промышленности и  
продуктов органического синтеза

Поступило  
28 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. И. Турьян, Диссертация, Среднеазиатск. индустр. инст., 1948. <sup>2</sup> В. Н. Фисейский, Я. И. Турьян, ЖФХ, **24**, 567 (1950). <sup>3</sup> С. А. Гантман, П. Д. Луковцев, Тр. 3-го совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953, стр. 504. <sup>4</sup> Л. М. Елиса, Т. И. Борисова, П. И. Залкинд, ЖФХ, **28**, 785 (1954). <sup>5</sup> О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, Изд. АН СССР, 1947. <sup>6</sup> G. Grube, A. Vogt, Zs. Elektrochem., **44**, 353 (1938). <sup>7</sup> А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электрохимических процессов, М., 1951. <sup>8</sup> Б. Н. Кабанов, Тр. 4-го совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1959, стр. 252. <sup>9</sup> Я. И. Турьян, И. С. Гольдштейн, ЖПХ, **28**, 379 (1956). <sup>10</sup> Я. И. Турьян, ЖФХ, **33**, 948 (1959). <sup>11</sup> T. Mine, T. Seiyama, W. Sakai, J. Chem. Soc. Japan, Industr. chem. Soc., **58**, 725 (1955). <sup>12</sup> J. Boskris, A. Huq, Proc. Roy. Soc., A, **237**, 277 (1956).

Д. Н. ШИГОРИН, Н. А. ЩЕГЛОВА, Н. С. ДОКУНИХИН и В. А. ПУЧКОВ

## ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 II 1960)

Влиянию водородной связи на колебательные спектры молекул посвящено большое количество работ. Результаты, полученные в этой области характеризуют проявления водородной связи в основном электронном состоянии. Квантово-механическое рассмотрение трехатомной модели  $A-H \cdots B$  без  $\pi$ -электронов, данное Н. Д. Соколовым<sup>(1)</sup>, показывает, что природа  $H$ -связи в таких системах в основном определяется акцепторно-донорным взаимодействием, в этом случае учитывается использование  $s$ -орбиты атома водорода «неподеленной» электронной парой атома донора. Энергия водородной связи ( $E$ ) в системе  $A-H \cdots B$  складывается из энергии акцепторно-донорного  $E_a(s)$  и дипольного  $E_d$  взаимодействий, т. е.  $E = E_d + E_a(s)$ . Однако уже для объяснения особенностей проявления водородной связи в колебательных спектрах молекул с  $\pi$ -электронами (сильное смещение и размытия полос групп  $X-H \cdots$ , изменения их интенсивности, эффекта копланарности и др.) необходимо было учесть новые факторы, определяющие ее природу. В работах<sup>(2-4)</sup> было показано, что особенности проявления водородной (также и металлоэлементной) связи можно понять лишь при учете  $\pi$ -электронного взаимодействия в образовании  $H$ -связи. Механизм участия электронов группы  $X-H \cdots$  (электронное облако которых деформировано в направлении  $\sigma \rightarrow \pi$ ) в  $\pi$ -электронном взаимодействии молекулы не является, по-видимому, стандартным, а зависит от особенностей строения молекулярной системы. Особенности природы  $H$ -связи в системах с  $\pi$ -электронами в работах<sup>(2-4)</sup> объясняются тем, что в ее образовании непосредственное участие принимает измеренная  $p$ -орбита атома водорода (в случае металлоэлементной связи  $p$ -или  $d$ -орбиты атома металла), используемая  $\pi$ -электронами группы  $C=O$  (рис. 1). В рассматриваемом случае возникает дополнительный (квазиароматический) цикл с  $\pi$ -электронным взаимодействием с участием 6 электронов системы. Таким образом,  $H$ -связь (как и металлоэлементная) в общем случае образуется за счет трех видов взаимодействий:  $E_d$ ,  $E_a(s)$  и  $\pi$ -электронного взаимодействия  $E_\pi(p)$  с участием  $p$ -орбиты атома водорода, т. е.  $E = E_d + E_a(s) + E_\pi(p)$ . Модель  $H$ -связи, учитывающая участие измененной  $p$ -орбиты атома водорода, объясняет (пока качественно) все особенности ее проявления в колебательных и электронных спектрах молекул. В соединениях типа энольной формы ацетилацетона, трополона,  $\alpha$ -оксиантрахинона и т. п. доля энергии  $\pi$ -электронного взаимодействия достигает почти 90% от общей энергии  $H$ -связи<sup>(3,4)</sup>. Без этой основы, по-видимому, невозможно изучение влияния водородной и металлоэлементной связи на электронные спектры поглощения и испускания молекул с  $\pi$ -электронами. Влияние водородной и металлоэлементной связей на электронные спектры молекул рассматривалось А. Н. Терениным<sup>(5)</sup>. Водородная связь в сильной мере сдвигает полосы поглощения в электронных спектрах в красную область. Например, соответствующая полоса поглощения  $\alpha$ -оксиантрахинона по сравнению с  $\alpha$ -метоксиантрахиноном смещена в длинноволновую область на 45 м $\mu$  (табл. 1). Вследствие образования межмолекулярных водородных связей, полосы поглощения индиго в кристаллах смещены в красную область по сравнению со спектром его паров на 100 м $\mu$  (6). Причина сдвига полосы поглощения в электронном спек-



ре в сторону длинных волн состоит в том, что Н-связь, включенная в сопряженную систему связей, вызывает существенное изменение  $\pi$ -электронного взаимодействия во всей молекуле и приводит к изменению положения энергетических уровней системы. Благодаря участию  $\pi$ -электронов в образовании Н-связи возникает дополнительный цикл с  $\pi$ -электронным взаимодействием, что равносильно удлинению цепи с сопряженными связями или увеличению ширины «потенциального ящика», и поэтому должен наблюдаться сдвиг полосы поглощения в электронном спектре в красную сторону согласно уравнению:  $\nu_{N \rightarrow N+1} = \frac{h}{8mcL^2} (2N+1)$ , где  $L$  — ширина потенциального ящика,  $N$  — число атомов сопряженной цепи (<sup>7</sup>).

Однако, чтобы изучить более полно влияние Н-связи на спектры поглощения и испускания молекул с  $\pi$ -электронами, необходимо выяснить, что происходит с водородной связью при возбуждении. С этой целью рассмотрим наиболее типичный случай копланарной системы с  $\pi$ -электронным взаимодействием, в которой имеется группа  $C=O$ , участвующая в образовании Н-связи и «несущая ответственность» за электронное возбуждение. Примером такой системы является  $\alpha$ -оксиантрахинон (рис. 1). Действительно, изучение электронно-вибрационных спектров антрахинона и некоторых его производных в замороженных растворах при  $T = -77^\circ K$  показало, что соответствующие компоненты интенсивных полос отстоят друг от друга на расстоянии в среднем  $1664 \text{ см}^{-1}$ , которое характеризует валентное колебание группы  $C=O$  в основном электронном состоянии (<sup>8</sup>). Из этих данных следует, что большая доля ответственности за положение электронного уровня молекул антрахинона и его производных в возбужденном состоянии приходится на группу  $C=O$ . При возбуждении молекулы в результате  $n \rightarrow \pi^*$  перехода (с последующим переходом молекулы в триплетное состояние)  $\pi$ -связь группы  $C=O$  резко ослабляется. Это показывает анализ электронно-вибрационных спектров антрахинона и его некоторых производных. Распределение интенсивности полос в спектре может быть объяснено, в согласии с принципом Франка — Кондона, увеличением межъядерного равновесного расстояния (в группе  $C=O$ ) для возбужденного электронного уровня. С другой стороны, в  $\alpha$ -оксиантрахиноне вероятность участия электронной пары гидроксильной группы  $O-H \dots$  в  $\pi$ -электронном взаимодействии системы также увеличивается. Таким образом (рис. 1), в момент поглощения молекулой кванта света в ее строении возникают изменения (распределение электронной плотности, межъядерных расстояний, углов), которые могут привести к упрочнению цикла с Н-связью. В возбужденном состоянии молекулы участие  $p$ -орбиты атома водорода ( $O-H \dots O=C$ ) в  $\pi$ -электронном взаимодействии системы, по-видимому, становится еще более вероятным и значительно более эффективным (<sup>8</sup>). В связи с этим доля электронной энергии и скорость ее превращения в колебательную энергию, а также вероятность перераспределения последней по колебательным подуровням будут увеличены. Поэтому время жизни каждого возбужденного колебания будет сокращено, что может привести к размытию тонкой колебательной структуры в спектрах люминесценции соединений, содержащих Н-связь (так как  $\tau \Delta E \simeq h$ ).

Действительно, спектры люминесценции  $\alpha$ -оксипроизводных антрахинона (1-окси, 1,4- и 1,5-диокси) не имеют тонкой колебательной структуры (<sup>8</sup>). Они (рис. 2, см. вклейку стр. 1341) сильно сдвинуты в красную область и имеют вид довольно размытых полос. Размытие этих полос имеет прямое отношение к состоянию карбонильной группы, непосредственно участвующей в образовании Н-связи, в то время как спектры люминесценции:

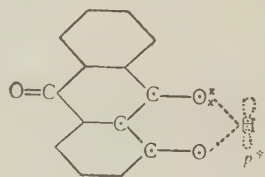


Рис. 1. Электронная модель цикла с Н-связью в  $\alpha$ -оксиантрахиноне. Точками обозначены электроны, участвующие в образовании цикла с  $\pi$ -электронным взаимодействием, при этом используется  $p^*$ -орбита атома Н

Таблица 1

Соединение	Поглощение		Испускание при $T = 77^\circ\text{K}$		Наличие колебат. структуры при $T = 77^\circ\text{K}$	И.-к. спектр паров $\nu$ см $^{-1}$
	$\lambda_{\text{мк}}$	$\Delta\lambda_{\text{мк}}$	$\lambda_{\text{мк}}$	$\Delta\lambda_{\text{мк}}$		
Антрахинон	312/п*				Тонкая колеб. структура	
$\alpha$ -Метилантрахинон	330/р *		457/р		То же	
$\alpha$ -Фенилантрахинон	331/р		455/р		То же	
$\alpha$ -Метоксиантрахинон	322/р		455/р			
	340/п	0/п				
$\alpha$ -Оксиантрахинон	368/р	0/р	455/р	0/р	То же	
	385/п	45	550/п		Сильно размытая полоса	Сильно размытая полоса с максимумом 3050–3100 см $^{-1}$
	402/р	34	552/р	97		

\* п — пары; р — раствор

$\alpha$ -производных антрахинона ( $\alpha$ -метил-,  $\alpha$ -метокси- и  $\alpha$ -фенилантрахинон) не содержащих II-связи, имеют тонкую колебательную структуру (рис. 2 табл. 1). Образование Н-связи в молекуле  $\alpha$ -оксиантрахинона оказывает такое глубокое влияние на всю систему, что делает невозможным проявление тонкой колебательной структуры за счет второй карбонильной группы.

В и.-к. спектрах поглощения полосы валентных колебаний групп О—Н... и С = О... смещены в длинноволновую область и размыты. Таким образом, наблюдается параллелизм в проявлении Н-связи в электронных и колебательных спектрах (табл. 1).

Сопоставление спектров поглощения и испускания соединений с Н-связью и без нее показывает, что величины смещения соответствующих полос в спектрах поглощения значительно меньше по сравнению со спектрами испускания. Например, величина смещения  $\Delta\lambda$  для  $\alpha$ -оксиантрахинона по сравнению с  $\alpha$ -метоксиантрахином в спектрах поглощения составляет 34 мк, а в спектрах испускания 97 мк (табл. 1). Электронные спектры испускания паров производных антрахинона впервые были изучены в лаборатории А. Н. Теренина (<sup>9</sup>). Величина «стоксового» смещения для соединений с Н-связью значительно больше, чем без таковой (<sup>10</sup>). Полосы испускания размыты сильнее, чем полосы поглощения. Отмеченные особенности спектров поглощения и испускания наиболее характерно наблюдаются у молекул с копланарным расположением цикла с Н-связью по отношению к  $\pi$ -электронной системе молекулы. Приведенные факты, очевидно, можно объяснить только тем, что изменения строения молекулы, ее электронного состояния, начавшиеся с момента поглощения кванта энергии  $h\nu_p$ , завершаются в системе лишь к моменту испускания ею квантов света  $h\nu_i$ .

Можно предполагать, что в системах с водородной (или металлоэлементной) связью возбужденный электронный уровень системы ( $1\Gamma_p^*$ ), возникший с момента поглощения кванта энергии, и электронный уровень, при достижении которого молекула начинает испускать энергию ( $1\Gamma_i^*$ ), не являются тождественными. Упрочнение цикла с водородной (или металлоэлементной) связью в возбужденной молекуле приводит к снижению ее электронного уровня, что схематически изображено на рис. 3. Происходит своеобразный фотохимический процесс с изменением строения молекулы, при этом не исключена возможность перехода протона от одного атома кислорода к другому. В молекулах с симметричным строением (энольной формы ацетилацетона, трополона и т. п.), находящихся в возбужденном состоянии, возможно движение атома водорода из одной потенциальной ямы в другую. Потенциальный барьер, который преодолевает атом водорода классически при переходе из одной ямы в другую, должен быть снижен благодаря близости и равноценности потенциальных ям (<sup>11</sup>). Однако этот вопрос требует специального исследования. В рассматриваемом случае движение электронов отнюдь не независимо от движения ядер, имеют место безызлучательные переходы с превращением части электронной энергии в энергию колебания ядер. В этих условиях закон зеркальной симметрии Левшина не

должен строго соблюдаться <sup>(12)</sup>. Сказанное подтверждается опытом. Действительно, в молекулах, аналогичных рассмотренным, закон зеркальной симметрии не выполняется <sup>(10)</sup>. Вопрос о связи спектров люминесценции и поглощения рассматривался в работах <sup>(14-15)</sup>.

Все, что сказано для внутримолекулярной связи, может осуществляться при условии выполнения фактора копланарности. Поэтому в случае групп  $\text{H}-\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}-$  или  $\text{H}-\text{N}-\text{H}\dots\text{N}=\text{N}-$  и т. п., для которых условие копланарности выполняется недостаточно, указанные явления могут не наблюдаться. В таких системах возможно не упрочнение Н-связи при возбуждении, а ее ослабление и даже разрыв, вследствие нарушения акцепторно-донорного взаимодействия и невозможности участия группы  $\text{N}-\text{H}$  в  $\pi$ -электронном взаимодействии.

Усиление взаимодействия при возбуждении возможно также в мостиках с Н-связью, возникающих между молекулами, имеющими  $\pi$ -электроны, как, например, в случае  $\beta$ -оксикантрахинона <sup>(8)</sup>. Такого рода явление было обнаружено по спектрам флуоресценции А. Н. Терениным и А. В. Шабли на примере 9-( $n$ -окси)-фенилакридина <sup>(13)</sup>. При возбуждении

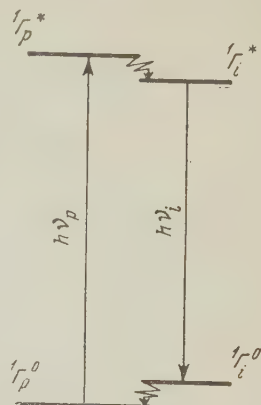


Рис. 3. Схема возможных электронных уровней

в мостике  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{O} - \text{H} \dots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$  атом водорода оказывается более сильно

связанным с атомом азота  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{O} \dots \text{H} \dots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ , благодаря усилению

акцепторно-донорного и особенно  $\pi$ -электронного взаимодействия. Здесь также следует учитывать увеличение устойчивости молекулы, отдающей протон, вследствие делокализации электрона (отрицательного заряда) в системе. Иначе говоря, константа диссоциации системы  $\text{Ag}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{Ag}-\text{O}^- + \text{H}^+$  при возбуждении должна возрастать, но этот предельный процесс возможен лишь в определенных условиях.

Явление усиления взаимодействия в мостиках с Н-связью при возбуждении, по-видимому, играет важную роль в процессах миграции энергии, что имеет большое значение в высокомолекулярных соединениях (полиамидах, белках и др.), а также для изучения вопросов, связанных с отщеплением и переносом протона в возбужденных системах.

Таким образом, исследование водородной связи в возбужденном состоянии имеет существенное значение для выяснения ее природы и изучения ряда явлений.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
10 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Д. Соколов, ДАН, 82, 369 (1952); Усп. физ. наук, 57, 205 (1955). <sup>2</sup> Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 395 (1953); ЖФХ, 27, 554 (1953); Spectrochim. Acta, 14, 198 (1959); Пробл. физ. хим., в. 1, 173 (1958). <sup>3</sup> Д. Н. Шигорин, Н. С. Докучихин, ЖФХ, 29, 1958 (1955). <sup>4</sup> Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, и др., ДАН, 108, 672 (1956). <sup>5</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947, стр. 158. <sup>6</sup> Д. Н. Шигорин, Н. С. Докучихин, Е. А. Грибова, ЖФХ, 29, 867 (1955). <sup>7</sup> М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955, стр. 539. <sup>8</sup> Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Р. Н. Нурмухаметов, ДАН, 120, 1242 (1959). <sup>9</sup> А. В. Карякин, ЖФХ, 23, 1332 (1949). <sup>10</sup> Ю. В. Набойкин, Б. А. Задорожный, Е. Н. Павлова, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 9 (1959). <sup>11</sup> Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 23, 505 (1949). <sup>12</sup> Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск. 1955, стр. 172. <sup>13</sup> А. Н. Теренин, А. В. Шабли, Disc. Farad. Soc., № 27, 83 (1959). <sup>14</sup> Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1367 (1958). <sup>15</sup> Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1372 (1958).



А. Н. ШИДЛОВСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН,  
С. С. НОВИКОВ, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ, В. В. СЕВОСТЬЯНОВА  
и В. И. ГУЛЕВСКАЯ

# ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДПОЛИНИТРОАЛКАНОВ

Дипольные моменты алифатических полинитросоединений, включающих связи углерод — галоид, представляют интерес для выяснения вопроса о том, как влияет накопление нитрогрупп на полярность и как это влияние отражается на химических свойствах.

С этой целью мы измерили дипольные моменты восьми соединений при 25° в бензоле гетеродинным методом. Все соединения были синтезированы нами и получены аналитически чистыми. Электронные поляризации в одних случаях взяты из опыта, а в других — вычислены по рефракциям связей. Из опытных данных для рефракции группы С — NO<sub>2</sub> получено значение 7,65 см<sup>3</sup> в тех случаях, когда при одном углероде находятся три нитрогруппы, и 7,5 см<sup>3</sup>, когда один углерод связан с двумя нитрогруппами. Атомная поляризация каждой нитрогруппы оценена в 2 см<sup>3</sup>. Для вычисления дипольных моментов использованы формулы Гедестранда.

В табл. 1 последовательно приведены формулы, область измеренных концентраций в молярных долях, полная поляризация, сумма атомной и электронной поляризации и значение дипольного момента в дебаях.

Таблица 1

Формула	<i>f</i>	<i>P</i> <sub>∞</sub>	<i>P</i> <sub>эл</sub> + + <i>P</i> <sub>ат</sub>	<i>μ</i> · 10 <sup>18</sup>
CCl(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,003—0,006	133,5	35,7	2,17
CBr(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,005—0,012	174,1	38,1	2,56
CJ(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,002—0,004	341	43,5	3,79
CH <sub>3</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,002—0,007	243,8	35,3	3,17
CH <sub>3</sub> CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,005—0,01	276,8	27	3,47
CH <sub>3</sub> CBr(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,003—0,015	254,6	34,7	3,26
CH <sub>3</sub> CCl(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,004—0,008	226,1	31,85	3,06
CH <sub>3</sub> CHBr(NO <sub>2</sub> )	0,006—0,014	206	26,9	2,94

Сопоставим дипольные моменты связей С — Cl, С — Br, С — J в соединениях типа CH<sub>3</sub>Hal и CHal(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Если принять условно для момента связи С — Н значение 0,31, как это было предложено в последнее время для случая *sp*<sup>3</sup> гибридизации (с положительным зарядом, направленным в сторону водорода) (1), то из значений дипольных моментов в бензольных растворах для CH<sub>3</sub>Cl 1,86; CH<sub>3</sub>Br 1,82 и CH<sub>3</sub>J 1,48 D получаем значения моментов связей С — Cl 1,55; С — Br 1,51 и С — J 1,17 D.

Накопление атомов галоида при одном углероде приводит к снижению моментов связей. При том же предположении относительно связи С — Н, из опытных данных по моментам CHCl<sub>3</sub> 1,2; CHBr<sub>3</sub> 1,06 и CHJ<sub>3</sub> 0,95 D получаем для связей С — Cl; С — Br и С — J, соответственно, значения 0,89; 0,75 и 0,64 D.

Из величины дипольного момента нитрометана в бензоле 3,15 находим для момента С — NO<sub>2</sub> 2,84 D. Момент нитроформа CH(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, известный по литературным данным, а также по нашим измерениям, равен 2,71, что дает для связи С — NO<sub>2</sub> 2,4. Используя это значение и найденные нами величины моментов CCl(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 2,17, CBr(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 2,56 и CJ(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 3,79, находим, что в этих соединениях моменты связей углерод — галоид равны: С — Cl 0,23 (с отрицательным зарядом в сторону хлора), С — Br 0,15 (с положительным зарядом в сторону брома) и С — J 1,39 D (с плюсом у йода). По сравнению с соединениями типа CH<sub>3</sub>Hal моменты изменены у связи С — Cl на 1,32, С — Br на 1,66 и С — J на 2,56.



Следовательно, в галоидтринитрометанах у хлора имеется небольшой отрицательный заряд, у брома слабый плюс, а у йода уже значительный положительный заряд. Принципиальная сторона дела заключается, конечно, не в абсолютных количественных значениях, а в том, что рост дипольного момента молекулы от  $\text{CCl}(\text{NO}_2)_3$  к  $\text{CBr}(\text{NO}_2)_3$  и к  $\text{CI}(\text{NO}_2)_3$  (у которого момент больше, чем у нитроформа, на 1,08 D) указывает на то, что в связи  $\text{C}-\text{J}$  йод является положительным концом диполя. Независимо от точности количественных сравнений (для связи  $\text{C}-\text{H}$  в качестве условной величины взято одно значение для всех галоидпроизводных метана) очевидно, что в ряду галоидтринитрометанов быстро растет электроположительность от хлора к йоду. Это связано с тем, что при наличии трех связей  $\text{C}-\text{NO}_2$  при одном углероде взаимодействие йода с углеродом не исчерпывается образованием обычной двухэлектронной связи с частично ионным состоянием  $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{J}}$ . По-видимому, йод здесь частично является донором за счет своей неподеленной пары р-электронов, причем смещение электронов от йода к углероду вызывает дальнейшее смещение электронов и частичный переход нитро-группы  $-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{O} \end{matrix}$  в нитрито-группу  $\text{N}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{O} \end{matrix}$ .

Своеобразная поляризация связи углерод — галоид в галоидтринитрометанах обуславливает специфические химические свойства этих соединений, например способность их гидролизиться с образованием галоидноватистых кислот <sup>(2)</sup>, окислять гидразин <sup>(3)</sup> или йодистый калий <sup>(4)</sup>, быстро восстанавливаться на ртутном электроде <sup>(5)</sup>. Легкость этих реакций возрастает при переходе от хлортринитрометана к бром- и, особенно, к йодтринитрометану (например, константа гидролиза указанных соединений составляет соответственно,  $8 \cdot 10^{-12}$ ,  $3 \cdot 10^{-11}$  и  $4 \cdot 10^{-7}$  <sup>(2)</sup>). В такой же последовательности растет электроположительность галоида в галоидтринитрометанах, как это видно из их дипольных моментов.

Если для дипольного момента группы  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$  принять величину 2,4 D и использовать это значение для молекулы  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$  (3,17 D), то для момента  $\text{CH}_3-\text{C}$  получается 0,77 D. Следовательно, при соседстве трех нитрогрупп повышается электроположительность метильной группы и усиливаются кислотные свойства атомов водорода, что хорошо согласуется с химическим поведением 1,1,1-тринитроэтана, легко теряющего элементы азотистой кислоты с образованием 1,1-динитроэтилена <sup>(6)</sup>.

Приняв указанные значения моментов  $\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{NO}_2$ , можно рассчитать результирующие дипольные моменты ряда гемдинитросоединений. Так, для  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  расчет дает 3,38 D, вместо опытного значения 3,47 D; для  $\text{CH}_3\text{CCl}(\text{NO}_2)_2$  расчетное значение составляет 3,15 D, а опытное 3,06 D; для молекулы  $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{NO}_2)_2$  по расчету получаем 3,29 D в удовлетворительном согласии с опытом 3,26 D. Отсюда следует, что и в случае динитросоединений опыт согласуется с фактом значительного понижения дипольного момента связи углерод — галоид.

Институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
14 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Petro, J. Am. Chem. Soc., 80, 4230 (1958). <sup>2</sup> L. Birkenbach, K. Huttner, W. Stein, Ber., 62, 2065 (1929). <sup>3</sup> A. Macbeth, D. Pratt, J. Chem. Soc., 119, 1356 (1921). <sup>4</sup> С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, В. В. Севостьянова, Изв. АН СССР, ОХН, в печати. <sup>5</sup> С. Г. Майраковский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, В. А. Климова, ДАН, 125, 351 (1959). <sup>6</sup> L. Zeldin, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., 79, 4708 (1957).

В. Д. БАРАНОВ

## СТРУКТУРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ РУДНЫХ ПОЛЕЙ В ЗЫРЯНОВСКОМ РАЙОНЕ НА АЛТАЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 I 1960)

Зыряновский рудный район находится в пределах юго-восточного погружения Синюшинского антиклинория герцинского возраста (<sup>3,6</sup>).

В строении района принимают участие породы двух структурных ярусов: каледонского, представленного метаморфическими породами нижнего палеозоя, и герцинского, сложенного осадочно-вулканогенными образованиями эйфельского яруса среднего девона и преимущественно осадочными отложениями живетского яруса среднего девона — нижнего карбона.

Перечисленные породы слагают крупную глыбовую Ревнюшинскую антиклиналь, расположенную в юго-восточном углу тектонического блока, образованного на участке пересечения серии крупных длительно развивавшихся разломов двух направлений: северо-северо-западного и субширотного. Крайние из разломов каждой серии ограничивают рассматриваемую антиклиналь с юга и северо-востока (см. рис. 1). Юго-восточная и восток-северо-восточная части антиклинали осложнены зонами интенсивного динамометаморфизма и расщепления пород.

Ревнюшинская антиклиналь имеет асимметричное строение: восточно-северо-восточное ее крыло наклонено круто к восток-северо-востоку, юго-западное крыло полого падает на запад. Сложно построенный свод антиклинали характеризуется крутым погружением южной его части к югу; северная его часть имеет сравнительно пологое погружение к северу.

Внутри Ревнюшинской антиклинали выделяются глыбовые антиклинали 2-го порядка, имеющие в восток-северо-восточной части складки северо-западное, а в юго-западной части — субширотные простирания сводов. Антиклинали 2-го порядка располагаются кулисообразно друг к другу. Каждая из них осложнена зоной продольных разломов. В совокупности складки 2-го порядка обуславливают наличие серии резких флексурообразных изгибов свода главной Ревнюшинской антиклинали. Участки этих изгибов в восток-северо-восточной части главной антиклинали часто дополнительно осложнены зонами трещин широтного простирания, выполненных дайками габбро-диоритов и диорит-порфириров. Изгибы сводов антиклиналей 2-го порядка, имеющих широтное простирание, как правило, осложняются трещиноватостью северо-западного направления.

Интрузивные породы (габброиды, диориты, гранитоиды) в Зыряновском районе подразделяются на доскладчатые, синхронные со складчатостью и послескладчатые (<sup>5</sup>).

Наиболее крупные верхнепалеозойские интрузивные массивы вытянуты в северо-северо-западном направлении вдоль зоны региональных разломов, ограничивающей Зыряновскую тектоническую глыбу с запада. Отдельные части массивов гранитоидов и дайки габбро-диоритов, плагиогранит-порфириров, диорит-порфириров и лампрофиров следуют по зонам разрывов широтного простирания.

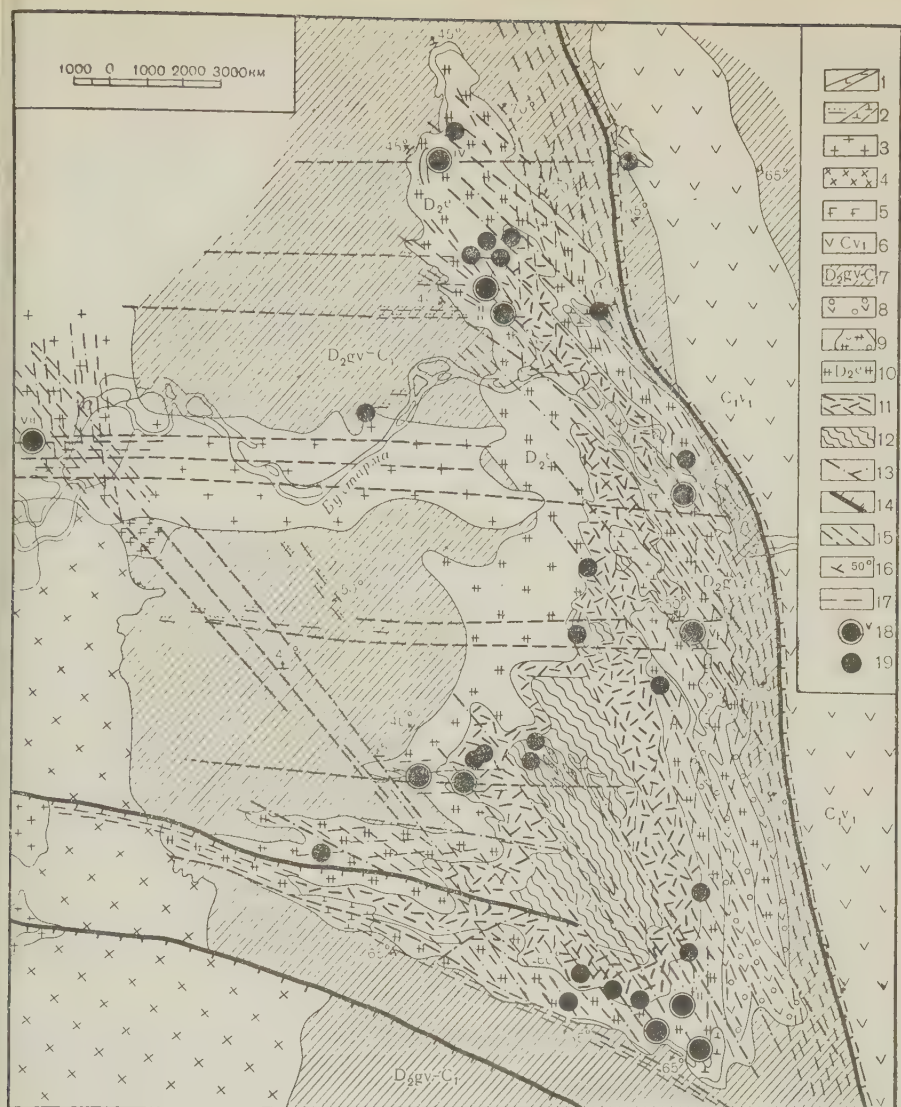


Рис. 1. Геолого-структурная схема Зырянского района. 1 — дайки и малые тела диорит-порфиров, лампрофиров; 2 — дайки и малые тела габбро-диоритов; 3 — поздневерхнепалеозойские гранитоиды; 4 — ранневерхнепалеозойские гранитоиды; 5 — нижнекаменноугольные габбро, габбро-диориты; 6 — порфиры и их туфы визейского яруса, нижнего подъяруса; 7 — алевролиты, аргиллиты, песчаники живетского яруса среднего девона — нижнего карбона; 8 — порфиры субвулканической фации среднего—верхнего девона; 9 — кварцевые альбитофилы субвулканической фации среднего девона; 10 — кварцевые альбитофилы, их туфы, алевролиты (таловская — малсынская свиты); 11 — туфы кварцевых альбитофиров и кварцевых порфиров, кварцевые альбитофилы, алевролиты (Берсовская свита); 12 — метаморфические породы нижнего палеозоя; 13 — разрывные нарушения, трещины скалывания; 14 — основные разломы; 15 — зоны интенсивного расслаивания и метаморфизма пород; 16 — элементы залегания; 17 — предполагаемые зоны разломов глубокого заложения; 18 — основные месторождения: Зырянское, Греховское, Тутинцовское, Малеевское, Богатыревское, Осочихинское, Парыгинское; 19 — пункты рудопроявления

Среди рудных полей в Зырянском районе выделяются два типа:

1. Рудные поля, приуроченные к участкам резкого изгиба в плане и разрезе свода Ревнюшинской антиклинали (1). Среди них различаются:

а) рудные поля, развитые в участках сочленения глыбовых складок субширотного и северо-западного простирания на площадях пересечения осложняющих их продольных разломов (Зырянское, Греховское);



б) рудные поля, приуроченные к местам пересечения складок северо-западного простирания, осложненных продольными разрывами, поясами даек габбро-диоритов и диорит-порфиров сублиротного простирания (Малеевское, Путинцевское, Богатыревское и др.).

II. Рудные поля (и отдельные месторождения), приуроченные к участкам пересечения зон трещиноватости сублиротного и северо-западного простираний в интрузивных породах (Парыгинское).

Отмеченные площади, в пределах которых развиты рудные поля Зырянского района, в сущности являются участками пересечения зон длительно развивавшихся разломов глубокого заложения северо-западного и сублиротного простираний. В пределах рудных полей полиметаллических месторождений, как правило, концентрируются в остром углу этого пересечения, открытого к северо-западу.

Рудные тела месторождений, объединенных в рудные поля первого типа приурочены к нескольким рудовмещающим горизонтам эйфельского яруса, представленным частым чередованием вулканогенных и осадочных пород (эффузивов и туфов кислого состава и алевролитов).

Месторождения первого типа, приуроченные к участкам северо-западного и западного сравнительно пологого погружения сводов антиклиналей 2-го порядка (Малеевское, Путинцевское, Зырянское месторождения), имеют межпластовые рудные тела, локализующиеся в межформационных зонах отслаивания и срыва, а также жилы и зоны прожилково-вкрапленного осадочного рудения. Последние локализуются в продольных (по отношению к складкам 2-го порядка) и диагональных трещинах скалывания и в зонах расщепления, пересекаемых этими трещинами.

Для месторождений первого типа, приуроченных к участкам юго-восточного крутого погружения антиклиналей 2-го порядка, а также для месторождений второго типа характерно развитие исключительно жил и зон прожилково-вкрапленных руд, также приуроченных к крутопадающим трещинам и косо ориентированным к ним зонам расщепления вблизи этих трещин (Греховское, Богатыревское, Осочихинское месторождения).

Большинство месторождений района характеризуется вещественным составом руд, обычным для колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая<sup>(2)</sup>. Руды месторождений, расположенных в восточной части района вблизи краевого регионального разлома (Россомажного), отличаются преобладанием галенита над сфалеритом и малым содержанием пирита. Для этих месторождений не устанавливается четкой приуроченности осадочного рудения к определенным горизонтам, и оно характеризуется сильной распыленностью.

Формирование складок и разрывов района происходило в тесной их взаимосвязи в течение среднего и верхнего палеозоя.

В каледонские этапы тектонических деформаций отложения нижнего палеозоя, собранные в складки с северо-западного простирания, были пересечены разломами трех направлений: северо-западного (по-видимому продольные взбросы), а также северо-северо-западного и сублиротного (диагональные сдвиги).

В последующие этапы происходило постепенное формирование глыбовых складок в процессе длительного погружения района, синхронное со сборными перемещениями по разрывам в каледонском основании. Погружение происходило начиная со среднего девона и кончая визейским веком нижнего карбона.

В конце эйфельского века имел место кратковременный перерыв в осадконакоплении в связи с тельбесской фазой складчатости<sup>(4)</sup>.

В период герцинской складчатости на фоне общего поднятия — в результате дифференциальных движений блоков каледонского основания — закончилось формирование глыбовых складок. Позднее последние подверглись усложнению процессами динамометаморфизма пород, вызванного боковым сжатием, направленным со стороны геосинклинальных зон. В резуль-



ите этого одновременно со сланцеватостью сплющивания возникли ориентированные диагонально к сланцеватости двесистемы сколовых трещин (сдвиги) и поперечные трещины отрыва.

К концу герцинской складчатости, после значительной эрозии среднекалеозойских толщ, образовались продольные по отношению к складкам 2-го порядка взбросы и взбросо-сдвиги и оперяющие их трещины.

Процесс формирования складчатых и разрывных структур сопровождался последовательным внедрением габбро-диоритов, гранитоидов, малых интрузий габбро-диоритов, диабазовых порфиритов, диорит-порфиритов, лагидиорит-порфиритов и лампрофиров.

Вслед за окончанием интрузивной деятельности в районе произошло возобновление взбросовых перемещений по наиболее древним разрывам, продольным по отношению к герцинским глыбовым антиклиналям 2-го порядка. В результате перемещений блоков пород в позднегерцинское время вдоль трещин наиболее раздробленной оказалась нижняя часть герцинского структурного яруса, особенно в участках пересечений зон разломов различных направлений. К этим участкам, как отмечалось выше, и приурочены рудные поля.

Послерудные деформации в районе выражены слабо и представлены поперечными сбросами малой амплитуды.

Изложенное показывает, что полиметаллическое оруденение в Зыряновском районе образовано в самый поздний этап длительного развития структуры после полного завершения магматической деятельности. Наиболее благоприятными для оруденения оказались площади в пределах переслаивающихся туфов и алевролитов эйфельского яруса среднего девона, на которых наиболее полно проявились тектонические деформации всех основных этапов формирования структуры района.

Эти же площади явились благоприятными для локализации в них малых интрузий среднего и основного состава, и, по-видимому, поэтому последние пространственно связаны с полиметаллическим оруденением.

Красноярский институт цветных металлов  
им. М. И. Калинина

Поступило  
28 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. И. Вольфсон, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. рудных месторождений, № 17 (1955). <sup>2</sup> С. А. Горжевская, Тр. Всесоюз. аэрогеол. треста, № 3 (1957). <sup>3</sup> Д. И. Горжевский, Г. Ф. Яковлев, Тр. Всесоюз. аэрогеол. треста, № 3 (1957). <sup>4</sup> Д. И. Горжевский, Г. Ф. Яковлев, Сов. геол., № 4 (1958). <sup>5</sup> Ф. К. Шипулин, ДАН, 119, № 3 (1958). <sup>6</sup> Г. Ф. Яковлев, Тр. Всесоюз. аэрогеол. треста, № 3 (1957).

Р. А. КАМАЛЕТДИНОВ

ВОЗРАСТ И СТРАТИГРАФИЯ ЗИЛАЙСКОЙ СЕРИИ  
НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ ЮЖНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 I 1960)

До настоящего времени не существует единой стратиграфической схемы расчленения и единого понимания объема и возраста отложений зилайской серии на западном склоне Южного Урала.

Д. Г. Ожиганов (<sup>7-10</sup>) расчленяет зилайскую серию на яумбаевскую ( $D_2?$  —  $D_3fr$ ), темировскую ( $D_3fr$ ) и канскую ( $D_3fm$ ) свиты. Б. М. Келлер (<sup>3, 11</sup>) те же осадки расчленяет на яумбаевскую ( $D_2?$  —  $D_3fr$ ), асташскую ( $D_3fr$ ) и авашлинскую ( $D_3fm$ ) свиты. Кроме того, в состав серии он включает ямашлинскую ( $C_1t$ ) и мазитовскую ( $C_1t$  —  $v$ ) свиты.

Зилайская серия подстилается глинисто-кремнистыми отложениями бетринской свиты, возраст которой датируется как силур — нижний девон. В нижней части свита содержит силурийских граптолитов.

Д. Г. Ожиганов (<sup>10</sup>) подразделяет бетринскую свиту р. Бетря на пять горизонтов (А — Е).

Как показали наши исследования, верхние горизонты (D и E) бетринской свиты имеют среднедевонский, эйфельский возраст. Они прослеживаются вдоль западного склона хр. Урал-Тау.

Нами эти горизонты выделяются из состава бетринской свиты в куркатаускую свиту. Стратотип — разрез р. Курка-Тау (приток р. Кана у д. Курка-Тау. Здесь свита согласно залегает на глинисто-кремнистых сланцах бетринской свиты. Она сложена мелко- и среднезернистыми кварцевыми песчаниками серых и светло-серых тонов с прослоями зеленоватыми и темно-серых глинистых сланцев аспидного типа. Мощность ее 100 м.

Севернее (р. Бетря) и южнее (р. Б. Ик) свита представлена переслаиванием глинистых сланцев, кварцевых алевролитов и песчаников, с линзами известняков и конгломератов в основании.

Характерной особенностью строения свиты является присутствие кварцевых песчаников и алевролитов и отсутствие граувакков.

В линзе известняка в основании куркатауской свиты по р. Бетря, 2,5 км западнее д. Новоусманово, нами собрана эйфельская фауна: *Favosites* sp., *Acantophyllum* cf. *tenuiseptatum* Bulv., *Fasciphyllum* *schlüter* Soshk. (определения Н. Я. Спасского), а также *Sieberella* aff. *sieberi* Buch., *Camarotoechia* *nympha* var. *pseudolivonica* Barr., *Catazyga* (?) *perpolit* Khod., *Atrypa* aff. *mala* Khod., *A. devoniana* var. *descrescens* F. and F., *Carinata* cf. *arimaspus* Eichw., *Karpinskia* *fedorovi* Tschern., *Cupressocrinus* *rossicus* Antr. (определения автора).

Куркатауская свита может быть сопоставлена с мурадымовской свитой р. Б. Ик (<sup>2</sup>) и шандинской толщей Орь-Илецкого междуречья и Мугоджар.

На куркатауской свите, местами с размывом, небольшим угловым несогласием и конгломератами в основании, залегают глинистые породы основания зилайской серии, выделяемые под наименованием «яумбаевской свиты» (<sup>3, 7-11</sup>).

Яумбаевская свита выделена Д. Г. Ожигановым в разрезе по правому берегу р. Кайнуй, у д. Яумбаево, на восточном крыле Западно-Кракинско

инклинали, расположенной между перидотитовым массивом Южного Крака на востоке и франскими известняками на западе.

Как видно из рассмотрения составленного нами разреза (рис. 1), зилайские отложения на крыльях этой синклинали отчетливо подразделяются на нижнюю, преимущественно глинистую, и верхнюю, преимущественно песчаную, толщи.

Мощность нижней толщи изменяется от 135 м на западном крыле синклинали, где Д. Г. Ожиганов относит ее к темировской свите, до 265 м на восточном, где она является стратотипом яумбаевской свиты. Верхняя, песчаная толща названным исследователем относится к канской свите.

Вблизи кровли яумбаевской свиты содержатся линзы известняков, откуда Д. Г. Ожигановым указываются франские брахиоподы (<sup>3, 7, 9</sup>).

Нами были повторены сборы фаун из этих линз. Н. Я. Спасским из наших сборов определен коралл *Nalivkinella aff. profunda* Soshk., указывающий на

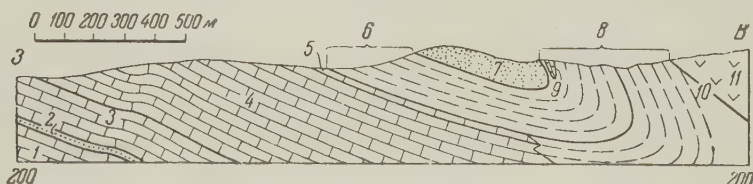


Рис. 1. Разрез по р. Кайнуй (Южный Урал). 1—3 — живетский ярус: 1 — афонинский горизонт, 2 — чувоской горизонт, 3 — чеславский горизонт; 4 — франский ярус; 5 — франский ярус, барминский горизонт; 6—8 — зилайская серия: 6 — темировская свита; 7 — канская свита; 8 — яумбаевская свита; 9 — линза известняка, содержащая переотложенные барминские брахиоподы; 10 — тектонический контакт; 11 — серпентиниты массива Южного Крака

фаменский возраст вмещающих слоев. Автором отсюда определен верхне-франский, барминский, комплекс брахиопод и установлено, что последние находятся в переотложенном состоянии, в гальках конгломератов, скрепленных карбонатно-глинистым цементом.

Следовательно, верхняя половина яумбаевской свиты имеет фаменский возраст, а нижняя — франский.

Не исключена возможность принадлежности всей яумбаевской свиты к фаменскому ярусу, если принять во внимание, что мощность фаменских отложений резко возрастает в восточном направлении.

Выделение на западном склоне хр. Урал-Тау глинистой пачки пород, залегающей в основании зилайской серии, под наименованием «яумбаевской» свиты ошибочно. Последнюю следует выделить в икскую свиту. Стратотип — разрез верховьев р. Б. Ик. Здесь икская свита залегает с незначительным угловым несогласием (5—7°), с известняковым конгломератом (0,05 м) в основании на породах куркатауской свиты.

Сложена икская свита песчано-глинистыми, глинистыми и глинисто-слюдистыми сланцами с редкими прослоями граувакковых песчаников, количество которых постепенно возрастает вверх по разрезу. Цвет пород темно-серый, зеленоватый, светлеющий при выветривании. Мощность свиты 370 м.

Среднедевонский возраст икской свиты принимается на основании залегания ее под отложениями асташской свиты франского возраста.

Асташская свита сложена граувакковыми песчаниками с прослоями глинистых сланцев. Мощность ее до 1000 м. Породы содержат среднефранских браниатитов *Manticoceras intumescens* Beug. (А. Л. Яншин, 1932 г.; А. В. Юрченко, 1958 г.).

Следует отметить, что к франскому ярусу Д. Г. Ожиганов ошибочно относит темировскую свиту. Фаменский возраст указанной свиты доказывается нижеследующим:



1. Почти повсеместно глинисто-сланцевые породы темировской свиты залегают с размывом на бугристой и окремненной поверхности верхнефранских барминских брахиоподовых ракушняков.

2. В линзах известняков, содержащихся в темировской свите р. Б. И нами встречены фаменские фораминиферы (архесферы и паратурамминь).

3. Установлено (<sup>2, 4, 5</sup>), что известняки с барминской фауной, указываемые Д. Г. Ожигановым (<sup>3, 8, 9</sup>) из темировской свиты Б. Ика, восточнее д. Мурадымово, приурочены к замкам антиклинальных складок, отжатых от известнякового массива, подстилающего темировскую свиту.

Следовательно, фаменские отложения зилаирской серии в западных разрезах по рр. Кайнуй, Кана, Б. Ик и др. могут быть расчленены на две

толщи: нижнюю, преимущественно глинистую (темировская свита), и верхнюю, преимущественно песчаную (канская свита).

Суммарная мощность свит не превышает 500—600 м.

В восточном направлении мощность фаменских отложений быстро возрастает до 1,5—2 тыс. м, и здесь в их составе можно выделить несколько литологических толщ, представляющих собой крупные осадочные линзы (авашлинская свита).

В бассейнах М. Ика и Куруила в этих отложениях заключены линзы известняков со скоплениями брахиопод *Liorhynchus baschkiricus* Tschern. и фаменских фораминифер.

Вблизи кровли авашлинской свиты (бассейн М. Ика) нами встречены: *Archaeosphaera*

*minima* Sul., *Parathurammina devonica* Viss., *P. kopeicubovi* Viss., *P. cushmani* Sul., *Bisphaera elegans* Viss., *Endothyra communis* Raus. (определения А. Я. Виссарионовой).

Следовательно, уместно предположить, что верхние горизонты авашлинской свиты включают в себя слои Etroeungt.

Залегающая выше ямашлинская свита ( $C_1t$ ) представлена переслаиванием силицитов, аргиллитов и известняков, содержащих турнейских фораминифер: *Vicinisphaera squalida* Antr., *V. angulata* Antr., *Parathurammina cushmani* Sul., *P. heckeri* Antr., *Archaeosphaera minima* Sul., *Nodosinella* cf. *tatarstanica* Antr., *Hyperammina elongata* Brady, *Tuberitina maljavkini* Mikh., *Eovolulina elementa* Antr., *Endothyra* ex gr. *communis* Raus., *Strophlectammina* sp. (определения И. А. Антропова и А. Я. Виссарионовой). Мощность ямашлинской свиты от 100 до 375 м.

Отложения вышележащей мазитовской свиты, присутствующие на западном борту Зилаирского синклинария, литологически не отличаются от темировской. Заключенные в ней линзы известняков содержат редкие турнейские и нижневизейские (тульские) фораминиферы (<sup>1, 3</sup>). Мощность мазитовской свиты от 200 до 400 м.

На основании вышеизложенного составлена предлагаемая схема соотношения свит зилаирской серии (рис. 2).

Стерлитамакская геолого-поисковая контора  
треста «Башвостокнефтеразведка»

Поступило  
12 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Я. Виссарионова, Тр. Уфимского нефт. научно-иссл. инст. в. 5 (1959).
- <sup>2</sup> М. А. Камалетдинов, Р. А. Камалетдинов, ДАН, 13 № 1 (1960).
- <sup>3</sup> Б. М. Келлер, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. геол., 104, № 1 (1949).
- <sup>4</sup> А. К. Крылова, Devonские отложения южной части Башкирского Урала, Л.—М., 1950.
- <sup>5</sup> Л. С. Либрович, Тр. Всесоюз. геол.-разв. общ., в. 144 (1937).
- <sup>6</sup> Д. В. Наливкин, Геологическая история Урала, Свердловск, 1943.
- <sup>7</sup> Д. Г. Ожиганов, Тр. Башк. геол. упр., в. 12 (1941).
- <sup>8</sup> Д. Г. Ожиганов, Пробл. со геол., № 3 (1937).
- <sup>9</sup> Д. Г. Ожиганов, Уч. зап. Башк. пед. инст., в. 1 (1951).
- <sup>10</sup> Д. Г. Ожиганов, Уч. зап. Башк. пед. инст., в. 4 (1955).
- <sup>11</sup> Стратиграфический словарь СССР, М., 1956.



И. Г. КЛИМОВА и Ю. В. ТЕСЛЕНКО

## СЛЕДЫ БАЙОССКОЙ И КЕЛЛОВЕЙСКОЙ ТРАНСГРЕССИЙ В ПРЕДЕЛАХ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 29 I 1960)

История юрской трансгрессии на территории Западно-Сибирской низменности изучена еще недостаточно. До недавнего времени считалось, что сероцветная песчано-алевритовая угленосная толща, выделяемая в тюменскую свиту и датируемая как среднеюрская, образовалась в результате процессов исключительно континентального осадконакопления, а вышележащие битуминозные аргиллиты марьяновской свиты, охарактеризованные юрской фауной, — осадки морского бассейна среднекелловейского — нижневаланжинского возраста. Таким образом предполагалось, что первая стадия юрской трансгрессии, развившейся из северных районов низменности, была приурочена к началу верхнеюрской эпохи, точнее к среднему келловею.

В ходе дальнейших исследований в некоторых скважинах были вскрыты прибрежно-морские отложения средней юры. Так, в Барабинской опорной скважине под почти стометровой среднеюрской толщей песчаноаргиллитовых пород с углями была встречена пачка черных глинистых аргиллитов с фауной морских пелеципод из сем. *Tellinidae*. Эта находка дала основание многим исследователям генезис части горизонтов,\* слагающих тюменскую свиту, считать морским<sup>(1,4,5,7)</sup>. К сожалению, обнаруженная фауна не дает указаний на возраст вмещающих ее пород. Никакие другие остатки морских организмов в среднеюрских отложениях Западно-Сибирской низменности до сих пор не были известны за исключением района низовьев р. Енисея, где существует полный разрез морских осадков, аалена, байоса и бата<sup>(2)</sup>.

В самое недавнее время в Завьяловской скважине № 4 Р в серых аргиллитах, залегающих примерно в 50 м ниже кровли пород тюменской свиты, найдена фауна пелеципод *Pseudomonotis* cf. *decussata* Münst. (определение Ф. Р. Корневой). Эта форма известна из байоса Западной Европы и Усть-Енисейской впадины. Содержащие ее слои в районе Завьялово вероятно могут быть сопоставлены со слоями, которые содержат остатки *Tellinidae* в Барабинской скважине, и с байосскими отложениями Усть-Порта. Последние были выделены В. И. Бодылевским и Н. И. Шульгиной<sup>(2)</sup> именно по находке раковин *Pseudomonotis decussata*. По-видимому, первый этап юрской бореальной трансгрессии, проникшей далеко в глубь суши, был приурочен еще к байосу, но охватил только наиболее пониженные части материка.

Выше по разрезу, в основании марьяновской свиты, залегает горизонт лауконитовых песчаников, местами переходящих в гравелиты или перелавивающихся с пропластками аргиллитов. Эта песчаная пачка нередко содержит остатки битой ракушки, обломки белемнитов и т. д. Ее мощность колеблется от 6—10 до 17—20 м. Подстиляется она сероцветными отложениями тюменской свиты. Рассматриваемая пачка, получившая название Барабинской, прослежена на значительной площади Западно-Сибирской низменности: в скважинах Викулова, Увата, Ларьяка, Назино, Пудино, Ново-Васюгана, Омска, Барабинска и др. В районе Ларьяка в этих песча-

никах встречено большое количество раковин пелеципод, отнесенные Ф. Р. Корневой к группе *Pseudomonotis echinata* Sow. Пластинчатожабелые данной группы указывают на байос-келловейский возраст вмещающих пород. О правильности такого определения возраста рассматриваемого горизонта свидетельствуют найденные в этой же скважине раковины аммонитов рода *Kerplerites*, характерного для нижнего и среднего келловеев. Они обнаружены в низах марьяновской свиты, в 30 м выше отложений псевдомонотисами.

В некоторых районах (Уват, Омск, Барабинск) в песчаниках барабинской пачки найдена фауна, характерная для верхнего келловеев и даже для низов оксфорда. В скважинах Уватской № 3 Р и Барабинской № 1 в этих отложениях встречены аммониты рода *Quenstedticeras*. В Омской опорной скважине указанная пачка охарактеризована остатками келловейских пелеципод *Oxytoma inaequivalve* Sow. (определение Ф. Р. Корневой) в совместном залегании с аммонитом *Cardioceras kostromense* Nik., распространенным в самых низах оксфорда. Перечисленные палеонтологические находки позволяют считать барабинскую пачку разновозрастным образованием. В центральных, наиболее погруженных частях низменности эти осадки отлагались в конце бата или нижнем келловее, в западных же и южных ее частях аналогичные литологические разности пород отлагались в отрезок времени, соответствующий позднему келловее или даже началу оксфорда.

В юго-западной части низменности к отложениям не только среднеюрского, но, вероятно, также и келловейского возраста следует относить красные слои татарской свиты. В унифицированной стратиграфической схеме мезозоя Западной Сибири, на основании залегания этих красноцветов между угленосными породами тюменской свиты внизу и охарактеризованной келловейскими аммонитами марьяновской свиты вверху, они полностью отнесены к средней юре. С таким решением вопроса нельзя согласиться. Широко-пыльцевой спектр верхних пачек указанной свиты содержит от 25 до 45% пыльцы *Brachyphyllum*, что безусловно, свидетельствует о верхнеюрском возрасте верхов татарской свиты. Изложенные данные позволяют считать, что процесс седиментации красноцветов этой свиты происходил в второй половине среднеюрской эпохи и в начале келловеев.

Нижняя половина марьяновской свиты, базальным горизонтом которой является барабинская пачка, сложена плотными черными битуминозными аргиллитами и охарактеризована находками остатков аммонитов. В самом подошве этих черных аргиллитов в скважинах Большереченской № 1 и Саргатской № 2 Р обнаружены две раковины молодых особей аммонитов, которые определяются как *Cadoceras* sp. (? *Macrocephalites* sp.). Как уже указывалось выше, в нижней половине марьяновской свиты в Ларьякской скважине найден *Kerplerites* sp. В средней части марьяновской свиты в Большереченской скважине № 1 Р был обнаружен *Kosmoceras* sp.

Необходимо заметить, что аммониты родов *Kerplerites*, *Cadoceras* и *Macrocephalites* характеризуют более низкие стратиграфические горизонты келловеев, чем *Quenstedticeras*. Отсюда следует, что нижние горизонты черных аргиллитов марьяновской свиты в Ларьяке, Саргатском и, возможно, в Большеречье несколько древнее песчаников барабинской пачки в Увате, Омске и Барабинске. Очевидно, во время накопления на западе и юге низменности песчаных отложений с *Quenstedticeras*, в районе Большеречья продолжали отлагаться тонкие осадки, слагающие здесь среднюю часть марьяновской свиты с характерными для средне-позднекелловейского времени аммонитами рода *Kosmoceras*.

Палеогеография территории Западно-Сибирской низменности в изучаемый отрезок геологического времени представляется нам следующим образом. После длительного периода континентального осадконакопления байосе в пределы изучаемой области из ее северо-восточных районов (Усть-Порт) трансгрессировало море, захватившее наиболее пониженные части

континента. Этот бассейн, по-видимому, не имел большого площадного распространения, хотя он и проник далеко на юг (Барабинск). В дальнейшем вполне возможно допустить некоторую регрессию, которая фиксируется в Усть-Енисейской впадине сменой осадков байосского моря прибрежно-бухтинными образованиями бата, а в Барабинске континентальными отложениями с углями, залегающими над аргиллитами морского генезиса с фауной *Tellinidae*. В конце бата и начале келловей в той же наиболее протянутой части территории низменности начался последующий этап развития трансгрессии, давший накопление в этих районах глауконитового песчанника с соответствующей фауной.

В дальнейшем морской бассейн расширял свои пределы. В центральной части низменности уже в первой половине келловей на смену обстановке начала трансгрессии развился более глубоководный бассейн с относительно спокойными водами и богатой органической жизнью, в условиях которого здесь начали отлагаться осадки нижних горизонтов марьяновской свиты. На западе (Уват) в это время господствовал еще континентальный режим, в районе Омска накапливались красноцветы татарской свиты. Только в средне-позднекелловейское время морские воды охватили и эти площади, где установились прибрежно-морские условия. В центральных более глубоких частях бассейна в это время шло отложение тонких осадков средней части марьяновской свиты. Несколько неясным остается происхождение границы келловейского моря в юго-восточном районе Западно-Сибирской низменности. Чулымо-Енисейский бассейн, который в течение всего юрского периода испытывал довольно интенсивное прогибание, в результате чего здесь отложились относительно мощные толщи как нижне-среднеюрских, так и верхнеюрских континентальных осадков, оказался не захваченным келловейской трансгрессией. Климатические условия в келловейское время на территории Западно-Сибирской низменности, по-видимому, несколько изменились по сравнению со среднеюрской эпохой. С одной стороны, трансгрессия моря, проникшего глубоко внутрь континента, должна была смягчить сезонные колебания температуры; с другой — возникновение аридного пояса в районе Средней Азии (<sup>3</sup>) также накладывало свой отпечаток на формирование климата. Об этом свидетельствует резкое повышение количества пыльцы ксероморфного хвойного *Brachyphyllum* в спорово-пыльцевом спектре отложений келловей.

Сибирский научно-исследовательский институт  
геологии, геофизики и минерального сырья

Поступило  
18 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. А. Алексерова, П. Ф. Ли и др., Сов. геол., № 55, стр. 145 (1957).  
<sup>2</sup> В. И. Бодылевский, Н. И. Шулгина, Юрские и меловые фауны низовьев Енисея, М., 1958. <sup>3</sup> В. А. Вахрамеев, О. П. Ярошенко, ДАН, 123, № 5, 925 (1958). <sup>4</sup> Т. А. Лервиз, Тр. межведомственного совещ. по стратиграфии Сибири, Л., 1957, стр. 148. <sup>5</sup> В. П. Казаринов, Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири, М., 1958. <sup>6</sup> В. П. Маркевич, Ф. Г. Гурари, Тр. межведомственного совещания по стратиграфии Сибири, Л., 1957, стр. 129. <sup>7</sup> Н. Н. Ростовцев, Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Западно-Сибирской низменности, М., 1958.



Р. Х. ЛИПМАН

## МИКРОФАУНИСТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САКСАУЛЬСКОЙ СВИТЫ ВЕРХНЕГО ЭОЦЕНА В СЕВЕРНОМ ПРИАРАЛЬЕ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 29 I 1960)

Саксаульская свита является средним членом в толще морских глинистых песчаных пород палеогена северного Приаралья. Она залегает над тасаранской и под чеганской свитами. История ее установления, описание разрезов, распространение, стратиграфическое положение, литологический состав пород и содержащаяся в ней фауна и флора подробно описаны А. Л. Яншиным <sup>(4)</sup>.

На основании анализа всего комплекса данных А. Л. Яншин доказывает, что саксаульская свита соответствует риштанской свите Ферганы, относит ее к верхней половине верхнего эоцена. В дальнейшем саксаульская свита и содержащиеся в ней моллюски изучались Н. К. Овечкиным <sup>(3)</sup>, Л. В. Мироновой и В. И. Яркиным <sup>(5)</sup>. Эти исследователи также сопоставляют саксаульскую свиту с риштанской свитой Средней Азии и ледский ярус Западной Европы.

Возраст саксаульской свиты устанавливался по комплексу ее моллюсков, который носит черты глубокого эндемизма. Лишь немногие его виды являются общими и для других областей. Поэтому возникла необходимость проверить возраст саксаульской свиты в свете изучения ее микрофауны. Однако из микрофауны саксаульской свиты до сих пор были известны лишь единичные формы песчаных фораминифер и радиоларий.

А. Л. Яншин <sup>(4)</sup> на основании близких стратиграфических условий залегания считал возрастным аналогом саксаульской свиты белые и розовые мергели, выходящие в разрезе мыса Ак-Тумсук, на западном берегу Аральского моря, и, по определениям В. Г. Морозовой, привел из них значительный список верхнеэоценовых фораминифер.

С целью уточнения возраста и стратиграфического положения саксаульской свиты мною совместно с И. А. Хохловой в 1957 г. были проведены специальные поиски микрофауны в различных пунктах ее распространения. Они увенчались успехом при изучении разрезов г. Манауль, расположенной к югу от места слияния рр. Чит-Иргиза и Улу-Иргиза, в 7 км от пос. Шенбертал (лист М-41-XXV). Вершина этой горы сложена континентальными глинами среднего олигоцена. Ниже залегает небольшая пачка морских глин чеганской свиты, а под нею на северном, северо-восточном и восточном склонах горы до ее подножья обнажаются отложения саксаульской свиты, видимая мощность которых равна 38 м. Разрез этой свиты представлен переслаиванием зеленоватых плотных сильно песчаных глин и светлых и зеленоватых мелко- и среднезернистых песчаников, причем преобладают глины. Обильные органические остатки встречены по всему разрезу: в глинистых и песчаных прослоях они различны.

В глинистых прослоях обнаружены радиоларии, фораминиферы, диатомовые водоросли и спикулы губок\*.

Преимущественно распространение имеют радиоларии, представленные следующими формами: *Cenosphaera ispharensis* Lipm., *C. turkmenica* Lipm., *C. aff. kuschnari* Lipm., *C. aff. valentinae* Lipm., *C. aff. mitgarzae* Lipm.

\* Определения фораминифер и радиоларий выполнены Р. Х. Липман, остракод — И. А. Хохловой, моллюсков — Л. В. Мироновой, диатомовых водорослей — Э. И. Глезер.



*tylosphaera* sp., *Staurosphaera* sp., *Carposphaera* sp., *Cromyomma* sp., *Ce-*  
*llipsis* sp., *Cromyodruppa* sp., *Ellipsoxiphus* aff. *chabakovi* Lipm., *Ellip-*  
*sidium* sp., *Lithatractus* sp., *Cenodiscus* aff. *karakalpakensis* Lipm., *Setho-*  
*discus* sp., *Trochodiscus splendidus* Lipm., *Heliodiscus* aff. *ninae* Lipm.,  
*Porodiscus* sp., *Stylodictya* sp., *Spongodiscus* aff. *umbonatus* Lipm., *S. ele-*  
*gans* Lipm., *Spongasteriscus* aff. *gorskii* Lipm., *Stylotrochus radiatus* Lipm.,  
*Cyrtocalpis* sp., *Sethocyrtis sinitzini* Lipm., *S. aff. rara* Lipm., *S. aff. mini-*  
*mus* Lipm., *Lichnocanium* sp., *Theocorys* sp. Подобный комплекс радио-  
лярий был ранее встречен автором (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) в ришанской свите разрезов  
Кызыл-Куп в Туркмении, многие из указанных видов и очень близкие к  
ним характерны для исфаринской свиты Ферганы и Кызыл-Кумов, а также  
для верхней части люлинворской свиты Западной Сибири.

Фораминиферы из глинистых прослоев немногочисленны и представле-  
ны крупными грубозернистыми песчанистыми раковинами: *Rhizammina* sp.,  
*Protonina difflugiformis* (Brady), *Reophax* sp., *Haplophragmoides* sp. sp.,  
*Ammobaculites* sp. sp., *Bolivina* sp. sp. aff. *tuaevi* Moros.

Из диатомовых водорослей обнаружены *Melosira sulcata* var. *sibirica*  
Brun. и неопределимые формы из порядка *Centralis*, встречающиеся также  
в люлинворской и ирбитской свитах Западно-Сибирской низменности и в  
гасаранской свите Тургайского прогиба.

Из песков и песчаников саксаульской свиты были известны только ра-  
ковины моллюсков. Нами помимо моллюсков были обнаружены разнооб-  
разные фораминиферы, остракоды и единичные радиолярии. Обильны здесь  
остатки зубов и чешуя рыб; попадают иглы морских ежей и мшанки.

Из собранных нами моллюсков определены *Nucula praelongata* Wood,  
*Astarte irgisiensis* Jark., *Cardita lukovichi* Ruch., *Crassatella woodi* Koen.,  
*Meretrix suberycinoides* Desh., *Pectunculus aralensis* Rom., *Chlamis turgai-*  
*cus* Vial., *Ostrea* ex gr. *plicata* Sol., *Mesalia* ex gr. *hamiltoni* Desh., *Cali-*  
*ptrea* sp., *Natica* sp. indet.

Особенно интересными оказались находки фораминифер и остракод,  
которые содержатся в одних образцах с моллюсками. Определены следую-  
щие фораминиферы: *Bolivina* sp. sp. aff. *carinatiformis* Moros., *B. ex gr. carinata*  
(Orb.), *B. tuaevi* Moros., *Quinqueloculina* ex gr. *akneriana* Orb., *Q. aff.*  
*akneriana* Orb., *Q. aff. romboidea* Serova, *Q. gracilis* Karrer, *Q. praesarmatica*  
Bond., *Q. aff. circularis* Born., *Q. aff. sarmatica* Karrer, *Q. aff. ungeriana*  
Orb., *Q. aff. selene* Karrer, *Nodosaria* sp., *Robulis* aff. *obliteratus* N. Byk.,  
*Cristellaria* *römeri* (Reuss), *C. limbosa* (Reuss), *Dentalina inornata* Orb.,  
*Enantiomorphina* sp., *Guttulina irregularis* (Orb.), *G. communis* Orb., *Glo-*  
*bulina gibba* Orb., *G. inaequalis* Reuss, *Pyrulina* aff. *cylindroides* (Roem),  
*Polymorphina* sp. sp., *Baggina iphigenia* (Sam.), *B. valvulinariaformis*  
(N. Byk.), *Eponides umbonatus* (Reuss), *E. preumbonatus* Mjatl., *Asterige-*  
*rina manauliensis* sp. n., *Anomalina acuta* Plum., *A. ex gr. acuta* Plum.,  
*A. aff. acuta* Plum., *Anomalina vialovi* (N. Byk.), *A. munda* (N. Byk.), *A. ex*  
*gr. munda* (N. Byk.), *Cibicides pygmeus* (Hantk.), *C. petrovi* Nikitina, *C.*  
*tschelcarensis* Bond., *C. irgisiensis* sp. nov., *C. pseudoungerianus* (Cuschn.),  
*C. aff. khabadensis* Mjassn., *C. pseudoperlucides* N. Byk., *Nonion laevis*  
(Orb.), *N. aff. morosovae* Limp., *Nonionella* sp., *Globigerina* sp., *Cassidu-*  
*lina* sp., *Bolivina microlancetiformis* Subb. Наибольшее распространение  
имеют *Anomaliniidae*, *Miliolidae* и *Polymorphinidae*, а также роды *Baggina*  
и *Cristellaria*, раковины которых имеют очень крупные размеры. Единично  
встречаются *Dentalina*, *Globigerina* и *Bolivina*. Совершенно отсутствуют  
*Buliminidae*.

Большинство перечисленных видов наиболее характерно для отложений  
верхнего эоцена. Многие из них распространены в зоне *Globigerinoides*  
*conglobatus* Кавказа и особенно в ее аналогах в среднеазиатской части юга  
СССР — в Кызыл-Кумах, в верхней белой свите Мангышлака, в риштанской  
свите Средней Азии. В силу этого я считаю, что саксаульская свита г. Ма-  
науль соответствует по возрасту зоне *Globigerinoides conglobatus* верхнего

эоцена. Сравнение комплексов фораминифер из песчаников г. Манаулье и из мергелей мыса Ак-Тумсук, образцы с фораминиферами из которых мне были любезно переданы Т. П. Бондаревой, подтверждает этот вывод, хотя в целом комплекс фораминифер из мергелей Ак-Тумсука значительно обильнее и разнообразнее комплекса из песчанистых пород г. Манаулье.

Общими видами являются *Bolivinopsis carinatiformis* Moros., *Cristellaria röméri* (Reuss), *Dentalina inornata* Orb., *Guttulina irregularis* (Orb.), *Eponides umbonatus* (Reuss), *E. preumbonatus* Mjatl., *Anomalina munda* (N. Byk.), *A. ex gr. munda* (N. Byk.), *Cibicides pygmeus* (Hantk.), *C. petrovi* Nikitina, *C. pseudoperlucides* N. Byk.

В мергелях Ак-Тумсука, кроме того, обильны виды фораминифер, которые не встречаются в песчаниках горы Манаулье. Это *Vaginulina* sp., *Clavulina cyclostomata* (Gall. et Morzey), *Nodosaria adolphina* Orb., *Lenticulina fragaria* (Gumb.), *Marginulina ex gr. behmi* (Reuss), *Gyroldina soldani* Orb., *Anomalina affinis* (Hantk.), *Cibicides perlucides* Nuttall, *C. (Planulina) costatus* (Hantk.), *Globigerina bulloides* Orb., *Globigerinoides ex gr. conglobatus* (H. B. Brady), *Bulimina sculptilis* Cushman., *Uvigerina jacksonensis* Cushman., *Bolivina beyrichi* Reuss., *B. reticulata* Hantk., *B. aenariensis* (Costa).

Вместе с тем наиболее распространенные виды из разреза Манаулье: *Baggina iphigenia* Sam., группа видов с крупными раковинами из семейств *Miliolidae* и *Polymorphinidae*, а также *Nonion laevis* (Orb.) и *Anomalina acuta* Plum.— совершенно отсутствуют в мергелях Ак-Тумсука. Эти отличия вызваны, скорее всего, различными условиями существования фораминифер и являются фаціальными, а не возрастными.

Вследствие того, что по комплексу фораминифер мергели Ак-Тумсука хорошо сопоставляются с отложениями зоны *Globigerinoides conglobatus* Северного Кавказа и верхней белой свиты Мангышлака, можно считать доказанным их одновозрастность песчаникам г. Манаулье.

Остракоды из песчаников г. Манаулье представлены следующими формами: *Aequacytheridea spinosa* Mdlst., *Cytheretta ex gr. eocaenica* Keij., *Cythereis criborosa* Choch. sp. n., *C. (Trachyleberis?) dedalea* Choch. sp. n., *Sichizocythera ex gr. gradata* Mdlst., *Paijenborchella ex gr. tricostata* (Lmk.), *Cytheropteron ex gr. kalickyi* Mdlst., *Loxoconcha minsaensis* Mdlst., *Eocytheropteron ellipsoideum* Choch. sp. n., *Cytheridea corruga* Choch. sp. n., *C. ex gr. referta* Mdlst., *Hemicytherideis* sp., *Cytherella* (?) sp. И. А. Хохлова отмечает, что эти остракоды имеют толстостенные скульптурированные раковины и что весь их комплекс отличается своеобразными особенностями от остракод, ранее встреченных в отложениях палеогена Тургайского прогиба Приаралья и других областей юга СССР. Однако наличие в нем *C. ex gr. eocaenica* Keij и *C. ex gr. kalickji* Mdlst. определяет верхнеэоценовый возраст вмещающих пород.

Новые находки радиолярий, фораминифер и остракод полностью подтверждают ранее установленный А. Л. Яншиным и Н. К. Овечкиным верхнеэоценовый возраст саксаульской свиты. Однако в свете изучения фораминифер и радиолярий я уточняю, что саксаульская свита является возрастным аналогом зоны *Globigerinoides conglobatus*, и считаю, что она соответствует не только риштанской, но также исфаринской свитам Средней Азии. В Запдно-Сибирской низменности саксаульской свите соответствуют отложения самой верхней части люлинворской свиты, охарактеризованные радиоляриями зоны *Heliodiscus lentis*.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
29 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Х. Л и п м а н, Матер. ВСЕГЕИ, сборн. 8 (1948). <sup>2</sup> Р. Х. Л и п м а н, Тр. Си-  
на научно-иссл. инст. геол., геофиз. и мин. сырья, в. 2, 41 (1959). <sup>3</sup> Н. К. О в е ч к и н,  
Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 5 (1955). <sup>4</sup> А. Л. Я н ш и н, Геология Северного Приараль-  
1953. <sup>5</sup> В. И. Я р к и н, Стратиграфия и фауна моллюсков нижнего палеогена Турга-  
ской впадины и северного Приаралья, Автореф. диссертации, Ленингр. ун-в., 195

А. А. МОССАКОВСКИЙ

## О ПРЕДЖИВЕТСКОМ ПЕРЕРЫВЕ И УГЛОВЫМ НЕСОГЛАСИИ В ДЕВОНЕ МИНУСИНСКИХ ВПАДИН

(Представлено академиком А. Л. Янишиным 29 I 1960)

Вопрос о наличии в Минусинских межгорных впадинах перерыва и углового несогласия между вулканогенно-красноцветными образованиями нижнего — среднего девона и терригенно-карбонатными отложениями живетского яруса среднего девона до настоящего времени является спорным, хотя в соседних Тувинской и Кузнецкой впадинах, девонские отложения которых обладают сходным строением, угловое несогласие на границе указанных комплексов описано и доказано рядом исследователей (<sup>1-4</sup>). В то же время для Минусинских впадин, где большинство геологов допускает на основании косвенных признаков существование перерыва на границе живетского яруса с более древними ниже- и среднедевонскими породами, прямых доказательств этого перерыва до сих пор никем не приведено не было. Более того, некоторые авторы (<sup>7</sup>), исходя из своих теоретических предпосылок о непрерывном, циклическом строении разреза девонских отложений Минусинских впадин, вообще отрицают наличие в нем какого-либо перерыва и несогласия.

Этот вопрос, на первый взгляд незначительный, на самом деле является важным, так как в зависимости от его решения исследователи (<sup>5-7</sup>) по-разному трактуют стратиграфию девонских отложений, палеонтологически недостаточно охарактеризованных, иначе определяют объем девонской вулканогенно-красноцветной формации и особенности тектонического развития и вулканизма Минусинских впадин в целом.

Автору в течение последних лет удалось выявить и детально обследовать в Минусинских впадинах несколько участков, в пределах которых отчетливо выражено угловое несогласие в основании живетского яруса среднего девона. Наиболее показательны в этом отношении северный и южный склоны хр. Саксыр в Южно-Минусинской впадине и окрестности улуса Подкамень на западе Чебаковско-Балахтинской (Северо-Минусинской) впадины. Предживетский перерыв и угловое несогласие наблюдаются также на г. Арамчак у оз. Ши́ра, в районе улуса Чайзы-Койзы, по правому берегу р. Аскиз, близ с. Сиры и др.

На северном склоне хр. Саксыр, на участке между р. Уйбат на востоке и р. Камышта на западе, повсеместно живетские отложения с резким угловым несогласием налегают на различные горизонты нижнего девона и более древних отложений. Поверхность углового несогласия прослежена в этом районе, по простиранию живетских слоев, на расстоянии свыше 25 км и разделена здесь два различно дислоцированных комплекса девонских отложений.

Нижний комплекс представлен эффузивами и терригенными породами нижнего и, возможно, самых низов среднего девона, среди которых выделяются три согласно залегающие толщи: нижняя — диабазовые, лабрадоритовые и андезитовые порфириты, лавобрекчии, туфоконгломераты с небольшими пачками туфов; средняя — зеленые, зеленовато-серые и бурые конгломераты, гравелиты, полимиктовые «пуддинговые» песчаники, алевролиты



с редкими и маломощными пластами темно-серых известняков и пропластками углей типа барзасских сапромикситов; верхняя — диабазовые и андезитовые порфиристы, реже плагиопорфиры, туфы, пачки красноцветных песчаников. Нижнедевонский возраст этого комплекса установлен на основании изучения Е. Ф. Чирковой-Залесской остатков псилофитовой флоры, ассоциирующей с прослоем барзасских сапромикситов. Породы нижнего комплекса дислоцированы и образуют несколько сопряженных симметричных антиклинальных и синклинальных брахискладок с углами падения на крыльях от 20 до 60°. Оси складок и разломы ориентированы в северо-восточном направлении.

Верхний комплекс, несогласно и трансгрессивно залегающий на нижнем, образован отложениями живетского яруса среднего девона, верхнего девона и карбона. Он характеризуется терригенным и карбонатно-терригенным составом и совершенно лишен вулканических пород. Отложения живетского яруса, слагающие нижнюю часть верхнего комплекса, палеонтологически хорошо охарактеризованы; они разделяются на три свиты — толтаковскую, сарагашскую и бейскую, залегающие согласно друг с другом и образующие единую трансгрессивную серию отложений, в которой каждая вышележащая свита в ряде мест «запечатывает» подстилающую свиту и переходит на более древние образования (рис. 1 и 2).

Живетские слои характеризуются на данном участке сравнительно пологим моноклинальным залеганием (углы падения 10—15°), они как бы облекают выступ хр. Саксыр, заполняя неровности рельефа в нижнепалеозойских образованиях и «срезая» складчатые структуры в нижнем эффузивно-терригенном комплексе девона. Однако эти соотношения меняются. В одних местах (левый берег р. Уйбат), там где трансгрессивный контакт следует вкрест простирания складчатых структур нижнего комплекса, угловое и азимутальное несогласие между нижним и верхним комплексами девона достигает 60—90°; в других (правый берег р. Уйбат), при совпадении простираций, отмечается видимое согласие в залегании этих комплексов, которое далее к западу при новом изгибе трансгрессивного контакта вновь сменяется резким угловым несогласием.

Все перечисленные участки с отмеченными угловыми несогласиями приурочены либо к прибортовым частям впадин, либо к склонам внутренних поднятий. Несогласие в этих местах особенно подчеркивается более сложной дислоцированностью пород вулканогенно-осадочного комплекса нижнего и среднего девона по сравнению с вышележащим. В то же время в центральных частях Минусинских впадин граница между этими комплексами (почти одинаково дислоцированными) лишена четко выраженного углового несогласия, хотя и характеризуется почти повсеместно следами перерыва в виде базальных конгломератов в подошве отложений живетского яруса. Это указывает на то, что тектонические движения, проявившиеся в начале живетского века и зафиксированные несогласиями, наибольшей силы достигали в ограничивающих Минусинские межгорные впадины поднятиях Кузнецкого Алатау, Западного и Восточного Саянов. Показательно, что в соседних Кузнецкой и Тувинской впадинах угловое несогласие в основании живетских слоев также отмечается на противоположных склонах поднятий Кузнецкого Алатау<sup>(2)</sup> и Западного Саяна<sup>(3,4)</sup>.

Важное значение поверхности предживетского перерыва и несогласия определяется тем, что она разделяет два различных в структурном и формационном отношении комплекса: нижний, образованный ниже-среднедевонской вулканогенно-красноцветной формацией<sup>(6)</sup>, с которой генетически связаны мелкие интрузии и пластовые тела тералито-сиенитов, тешенитов и берешитов; верхний, охватывающий красноцветно-молассовые, карбонатно-терригенные и угленосные толщи среднего и верхнего девона, карбона и перми, в которых эффузивы и другие вулканогенные породы отсутствуют.



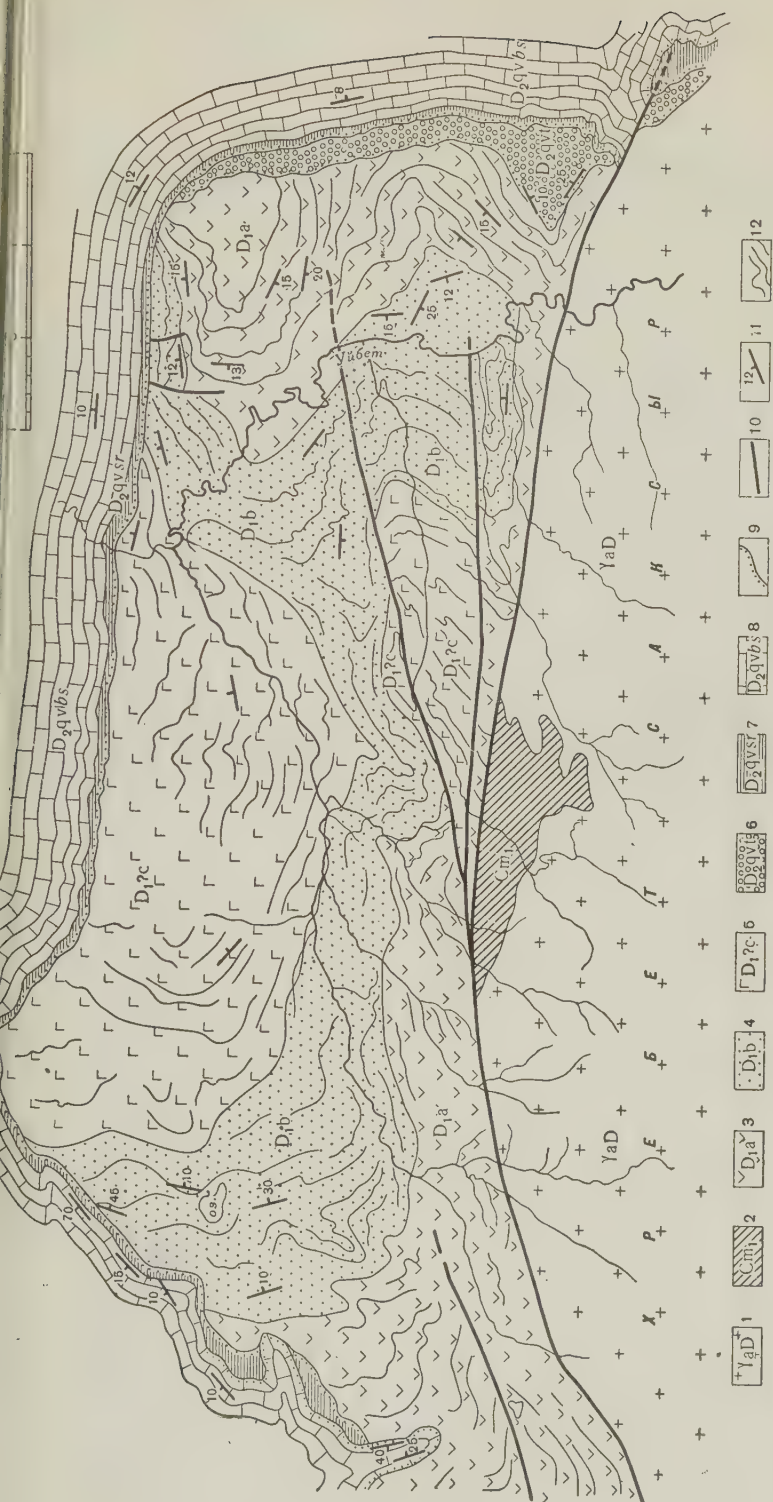


Рис. 1. Структурно-геологическая карта северного склона хр. Саксар в бассейне р. Уйбат. 1 — додевонские граниты; 2 — нижний кембрий: мраморизованные известняки, окремненные туфиты; 3 — нижний девон, нижняя толща: конгломераты, песчаники, гравелиты, алевролиты; 4 — нижний девон, средняя толща: конгломераты, песчаники, гравелиты, алевролиты; 5 — нижний девон, верхняя толща: андезитовые, лабрадорные и диабазовые порфиры, прослой красноцветных песчаников; 6 — средний девон, живетский ярус, толща: андезитовые, лабрадорные и диабазовые порфиры, прослой красноцветных песчаников; 7 — средний девон, живетский ярус, саратанская свита: зелено-серые известняки, мергели, алевролиты, алевролиты, аргиллиты, известняки; 8 — средний девон, живетский ярус, бежская свита: темно-серые известняки, мергели, алевролиты; 9 — границы несогласного и трансгрессивного залегания пород; 10 — разломы; 11 — элементы залегания пород; 12 — простирания прослеженных пластов

Таким образом, тектонические движения, приведшие к перерыву и несогласию в основании живецкого яруса среднего девона, проявились на границе двух этапов тектонического развития рассматриваемой области. С этого момента прекращаются вулканические излияния, происходившие



Рис. 2. Геологический разрез через долину р. Уйбат (условные обозначения см. на рис. 1)

в течение нижнего и части среднего девона, и начинается длительный период накопления мощных терригенных, карбонатных и угленосных средне-верхнепалеозойских образований, обусловивших в значительной степени основные черты строения и очертания Минусинских межгорных впадин.

Всесоюзный  
аэрогеологический трест

Поступило  
28 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Б а т у р и н, Пробл. сов. геол., 6, № 7 (1936). <sup>2</sup> А. Л. Д о д и н, Геология и полезные ископаемые Кузнецкого Ала-тау, 1948. <sup>3</sup> Н. С. З а й ц е в, ДАН, 102, № 2 (1955). <sup>4</sup> К. А. К л и т и н, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1957). <sup>5</sup> Б. Н. К р а с и л ь н и к о в, А. А. М о с с а к о в с к и й, Бюлл. МОИП, отд. геол., 33, в. 2 (1958). <sup>6</sup> И. В. Л у ч и ц к и й, ДАН, 116, № 2 (1957). <sup>7</sup> В. С. М е л е ш е н к о, Тр. ВСЕГЕИ, Сборн. палеонтол. и стратиграф., 1953.

А. С. ПЕРФИЛЬЕВ и Ю. Е. МОЛДАВАНЦЕВ

**ПРИМЕР НЕСООТВЕТСТВИЯ МЕТАМОРФИЗМА  
И СТРАТИГРАФИИ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)**

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 29 I 1960)

В последнее время в литературе появились многочисленные указания на то, что метаморфизм регионального типа часто не связан с возрастной последовательностью пород и не может безоговорочно использоваться при стратиграфическом расчленении метаморфических толщ (<sup>3,4,6</sup>).

В результате работ большого коллектива геологов выяснено, что метаморфические образования Полярного Урала с резким угловым несогласием перекрываются ордовикскими и более молодыми образованиями. Метаморфические породы не содержат фаунистических остатков, и их возраст разными исследователями определяется от протерозойского (<sup>7</sup>) до кембро-протерозойского (<sup>2,7</sup>). В настоящей статье мы не останавливаемся на возрастных рамках метаморфических толщ и в дальнейшем будем пользоваться для них более неопределенным термином — доордовикские отложения.

Подавляющее большинство геологов делит доордовикские отложения на две части. Нижняя часть сложена в основном амфиболитами и гнейсами, а верхняя — терригенными и вулканогенными отложениями зеленосланцевой фации метаморфизма (<sup>2,5,7</sup>). Между верхней и нижней частью доордовикских отложений предполагается крупное угловое несогласие. Почти единственным основанием для такого расчленения доордовикских отложений является разница метаморфизма нижней и верхней части. Однако еще в 1945 г. А. В. Хабаков (<sup>8</sup>) высказал иную точку зрения. Он считал, что зеленые сланцы, амфиболиты и гнейсы одновозрастны, а метаморфизм не имеет стратиграфического значения.

Нами проводилось изучение доордовикских образований в бассейне верхнего течения рр. Харбей и Ханмей.

При этом была сделана попытка снять влияние метаморфизма, а затем, пользуясь обычными геологическими методами, откартировать толщи разного литологического состава. С этой целью отдельные пачки пород и маркирующие горизонты детально прослеживались по простирацию. В результате выяснилось, что степень метаморфизма одних и тех же пачек и маркирующих горизонтов закономерно изменяется от зеленосланцевой до эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фации метаморфизма. Это изменение метаморфизма не связано с мелкими интрузиями гранитогнейсов, прорывающих доордовикские отложения и, по-видимому, также подвергнутых влиянию прогрессивного метаморфизма.

Доордовикские отложения на рассматриваемой территории делятся на три серии. Нижняя и средняя, видимо, соответствуют щучинской и верхнесобской сериям стратиграфической схемы М. Е. Раабен (<sup>5</sup>). Они сложены преимущественно осадочными породами. Верхняя серия — ханмейская \* включает в себя помимо осадочных пород большое количество эффузивов.

Щучинская серия представляет собой более или менее единый цикл осадконакопления, начинающийся крупнозернистыми обломочными породами и заканчивающийся пелитовыми и карбонатными отложениями. Низы серии сложены слюдяно-плагиоклазовыми кварцитовыми сланцами.

\* Название предлагается авторами.



Наиболее крупнозернистые разности кварцитов приурочены к самым низам разреза. Судя по реликтам бластопсаммитовой структуры, кварциты произошли за счет аркозовых и олигомиктовых песчаников. Выше кварциты постепенно сменяются переслаиванием мелкозернистых слюдяно-альбитовых кварцевых сланцев с темно-серыми, графитосодержащими сланцами и сланцами со стилпномеланом. В самых верхах разреза породы становятся еще более мелкозернистыми и появляются линзы мраморов. К верхней части разреза приурочены отдельные пласты и линзы метаморфизованные эффузивов основного и кислого состава. Видимая мощность всей серии достигает 400—500 м.

Щучьинская серия резко, но без следов перерыва сменяется вверх по разрезу верхнесобской. Эта серия также представляет собой единый седиментационный цикл. В основании разреза серии выделяется пласт светлых серых крупнозернистых кварцитов до 30 м мощностью. Выше следует мощная толща зеленовато-серых полосчатых апоалевролитовых сланцев мусковит-альбит-кварцевого состава. Верхи разреза серии представлены графитовыми кварцевыми сланцами и филлитами пестрой окраски с линзами мраморов. В разных частях разреза серии среди осадочных пород встречаются пачки зеленых аповулканогенных сланцев. Мощность верхнесобской серии превышает 1300—1400 м.

Верхняя, ханмейская, серия развита в основном в зоне повышенного метаморфизма. Она довольно отчетливо делится на три части. Нижняя часть сложена в основном светло-серыми рассланцованными хлорит-мусковитовыми кварцитами с альбитом и эпидот-цоизитом. В кварцитах сохранились реликты бласто-псаммитовой структуры и кластических зерен. По-видимому, кварциты образовались из средне- и крупнозернистых полимиктовых песчаников. Средняя, наиболее мощная, часть серии сложена преимущественно темно-зелеными актинолит-хлоритовыми ортосланцами и мелкозернистыми эпидот-альбитовыми амфиболитами с порфиробластами альбита неравномерно распределенными в породе. Сланцы и амфиболиты содержат реликты офитовых, порфириновых и миндалекаменных структур. По-видимому, эта часть серии первоначально была сложена преимущественно основными эффузивами и их туфами. Верхняя часть серии распространена лишь в зонах наибольшего метаморфизма. Она представлена зеленовато-серыми кристаллическими парасланцами, состоящими из кварца, альбита и мусковита, а также амфибола и хлорита. Редкие реликты бластопсаммитовой структуры позволяют рассматривать эти сланцы как результат метаморфизма полимиктовых песчаников и алевролитов. Ханмейская серия повсеместно контактирует примерно с одними и теми же горизонтами верхней части верхнесобской серии. Хотя непосредственный контакт между ханмейской и верхнесобской сериями не наблюдается, есть все данные для того, чтобы полагать, что контакт между ними совершенно согласный. Мощность ханмейской серии превышает 1500 м.

Большинство исследователей относят метаморфизованные породы ханмейской серии к протерозою и помещают их в основание разреза доордовикских отложений. Граница между более древними и доордовикскими отложениями, по существу, проводится по границе между мусковит-хлоритовой и биотит-хлоритовой субфациями зеленосланцевой фации метаморфизма. Прослеживание отдельных пачек и толщ доордовикских отложений показало, что метаморфизм пород значительно изменяется по простиранию. В северной части района, в бассейне верховьев р. Харбей, нижняя часть ханмейской серии сложена полимиктовыми кварцитами, а средняя — хлорит-актинолитовыми аповулканогенными сланцами. Глинистые породы верхней верхнесобской серии представлены филлитовидными кварц-серицитовыми и кварц-серицит-графитовыми сланцами. По степени метаморфизма породы этих серий не отличаются друг от друга и соответствуют низким ступеням зеленосланцевой фации. По направлению на юг, по простиранию, степень метаморфизма доордовикских пород постепенно возрастает, и в южно



ности, в бассейне р. Сось, достигает биотит-хлоритовой субфации зелено-сланцевой фации. При этом филлитовидные сланцы верхов верхнесобской серии превращены в крупночешуйчатые слюдяные сланцы, кварциты низов ханмейской серии переходят в гнейсовидные парасланцы, а хлоритовые сланцы средней части серии — в темные мелкозернистые эпидот-альбито-

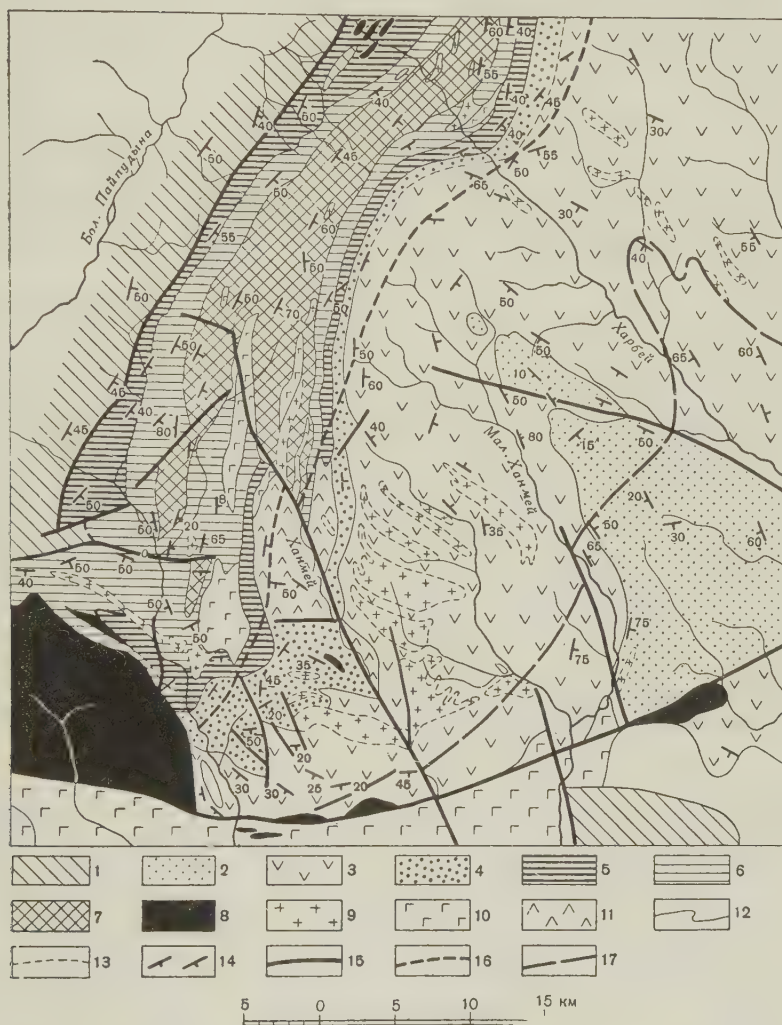


Рис. 1. Геологическая карта исследованного района. 1 — ордовикские и силурийские отложения. Ханмейская серия: 2 — верхняя часть серии, 3 — средняя часть серии, 4 — нижняя часть серии; верхнесобская серия: 5 — верхняя часть серии, 6 — нижняя часть серии, 7 — щучинская серия; 8 — ультрабазиты; 9 — гранитоиды; 10 — габбро и габбро-диориты; 11 — метаморфизованные диабазы; 12 — геологические границы; 13 — предполагаемые границы; 14 — элементы залегания; 15 — разломы; 16 — граница биотит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации метаморфизма; 17 — граница эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма

вые амфиболиты. В юго-восточной части рассматриваемой территории метаморфизм достигает наиболее высокой степени (эпидот-амфиболитовая и местами амфиболитовая фация). Здесь кварциты и сланцы превращены в слюдяно-плагиоклазовые гнейсы со ставролитом и кианитом, а вулканические породы — в среднезернистые плагиоклазовые амфиболиты. Таким образом, границы фаций метаморфизма пересекают стратиграфические границы под разными углами (рис. 1). Метаморфизм в данном случае не связан

с возрастом пород и не может приниматься во внимание при обосновании стратиграфического положения пород ханмейской серии. Проведение границы протерозойских отложений по степени метаморфизма нередко приводило к тому, что в протерозойские отложения включались помимо метаморфизованных пород ханмейской серии метаморфизованные породы других серий (в южной части района), и наоборот. Породы ханмейской серии образуют крупную просто построенную синклинальную складку (рис. 1), которая отчетливо фиксируется по элементам залегания. В ядре синклинали породы лежат довольно полого, иногда почти горизонтально. Шарнир синклинали отчетливо погружается в юго-восточном направлении. К западу от синклинали расположена сложная антиклинальная складка, запрокинутая на западе. Шарнир этой складки погружается на юг. Антиклинальная структура отчетливо устанавливается при геологическом картировании и по элементам залегания, особенно на южном периклинальном замыкании.

Сторонники древнего (протерозойского) возраста метаморфизованных пород ханмейской серии обычно предполагают, что эти породы либо надвинуты на другие доордовикские образования, либо находятся в запрокинутом залегании. Выше отмечалось, что граница между ханмейской и верхнеесобской сериями, по-видимому, согласна. На всем протяжении эта граница параллельна границам других стратиграфических подразделений, она проходит везде между одними и теми же толщами верхнеесобской и ханмейской серий, никаких признаков срезания горизонтов не наблюдается. Запрокинутое залегание пород можно было бы предположить на восточном крыле разобранной выше антиклинальной складки, но тот же полный разрез, начиная от щучьинской и кончая ханмейской серией, наблюдается как на северном центриклинальном замыкании синклинали, так и на южном периклинальном замыкании антиклинали. В обоих случаях мы имеем дело несомненно, с нормальным залеганием пород, и в обоих случаях ханмейская серия венчает разрез доордовикских отложений.

Метаморфизм доордовикских толщ, по-видимому, в основном связан крупной зоной глубинного разлома. Более подробно вопрос о метаморфизме будет разобран в другой статье.

Предлагаемая стратиграфическая последовательность доордовикских отложений хорошо увязывается с другими районами севера Урала. Аналогами ханмейской серии, по-видимому, являются слабо метаморфизованные эффузивно-осадочные толщи, которые слагают ядра антиклинорий Енгана, Из, Манито-Нырды и Оче-Нырды. Определенное сходство намечается между разрезами Полярного и Приполярного Урала<sup>(1)</sup>. В разрезе Приполярного Урала К. А. Львов выделяет для доордовикских отложений два цикла осадконакопления, каждый из которых начинается песчаниками и заканчивается сланцами и известняками. Выше их следуют мощные вулканогенные толщи (вулканогенные фации маньинской свиты). В приведенном разрезе Полярного Урала также намечается два цикла (щучьинский и верхнеесобский), но они выражены менее отчетливо. Ханмейская серия, по-видимому, соответствует вулканогенной фации маньинской свиты Приполярного Урала. Но при чертах сходства разрезов конкретные свиты этих двух регионов имеют достаточно большие различия и пока не могут быть сопоставлены.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
23 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Львов, Сов. геол., сборн. 55, 51 (1957). <sup>2</sup> Матер. по геол. и полезн. ископаемым Урала, в. 5, Свердловск, 1958. <sup>3</sup> А. И. Неслов, Тр. лаб. геол. докембрия, в. 7, 2 (1957). <sup>4</sup> В. П. Нехорошев, Сов. геол., сборн. 61, 3 (1957). <sup>5</sup> М. Е. Раабен, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 135 (1959). <sup>6</sup> А. О. Розенцвит, Информ. сборн. Всесоюз. научно-иссл. геол. инст., № 2, 12 (1955). <sup>7</sup> Совещ. по унифик. стратиграф. схем Урала и сопотн. древних свит Урала и Русской платформы, Тез. докл., 1956. <sup>8</sup> А. В. Хавков, Тр. Горно-геол. упр. Главсевморпути, в. 15 (1945).

Е. Ф. СТАНКЕВИЧ

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ОТЛОЖЕНИЙ  
ПОСЛЕДНЕГО МЕЖЛЕДНИКОВЬЯ  
ДЛЯ МЕЖДУРЕЧЬЯ АДЗЬВЫ И КОРОТАИХИ**

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 28 XII 1959)

Большинство исследователей описывает в Большеземельской тундре ледниковые отложения двух оледенений (1, 2, 4, 6, 7, 9-12, 14, 16, 19, 20, 22, 23). Им, вероятно, предшествовало еще одно, более древнее, отложения которого были размыты в последующее время. По мнению других исследователей число оледенений на севере было значительно больше, причем только на верхнечетвертичный отдел приходилось не менее двух оледенений (13, 15, 18, 24, 25).

Автор, проводивший в 1954 г. геологические исследования на между-речье Адзвы — Коротаихи, встретил 2 моренные толщи, разделенные мощной толщей межледниковых, в основном морских отложений, мощность которой превышает 100 м.

Морские межледниковые отложения в нижней части разреза сложены довольно однородными серыми мелкозернистыми песками с фауной, в основании которых лежат средне- и крупнозернистые пески с галькой. В некоторых обнажениях, как, например, на р. Таб-Яге, мощность мелкозернистых песков достигает 40—50 м. Кверху они переходят в глинистые мелкозернистые серые пески и супеси, которые местами обнажаются на 10—15 м (верховья р. Море-ю и др.). В их верхней части имеется выдерживающийся на значительной площади прослой бурых и черных песков, мощностью до 1,0 м, а на г. М. Хадя-Мыльк — галечников, сцементированных окислами марганца и железа. Содержание окиси марганца в них в отдельных случаях приближается к 2%. Вероятность образования подобного выдержанного прослоя в континентальных отложениях, надо думать, невелика.

Заканчивается разрез межледниковых морских отложений мелкозернистыми серыми песками, прикрытыми сверху галечниками. Полного их разреза не наблюдалось.

Пески с морской четвертичной фауной преимущественно кварцевые, с большим количеством темноцветных минералов. Кремня в них около 80%. В шлихах (обработано 36 проб) в межледниковых морских песках много зерен магнетита, гематита, сфена, циркона, шпинели, граната, эпидота, мало амфибола, турмалина, редко встречаются ортит и рутил, обнаружены единичные зерна пирротина, хромита, пирита, мусковита, полевого шпата, биотита и спиккули губок.

Минералогический состав песков по вертикали обычно не меняется (обн. №№ 820, 1412, 1389, 1616, 1617), зато по горизонтали наблюдается некоторая изменчивость. Ортит и рутил более характерны для района, тяготеющего к верховьям р. Море-ю. В среднем течении р. Нятей-яги отсутствуют рутил, ортит и амфибол. Турмалин встречен преимущественно в обнажениях в бассейне р. Нятей-то-се.



Таблица 1

	Обр. № 3 с глубины 1,1 м	Обр. № 2 с глубины 0,6 м		Обр. № 3 с глубины 1,1 м	Обр. № 2 с глубины 0,6 м
Общий состав в процентах			Недревесная пыльца		
Древесная пыльца	54	57	Ericaceae	5	—
Недревесная пыльца	7	6	Gramineae	14	7
Споры	39	37	Artemisia	—	5
Древесная пыльца			Разнотравье	13	25
Picea	32	14	Общее число подсчитанных зерен	56	41
Pinus	6	9	Споры		
Abies	ед.	ед.	Bryales	80	78
Betula	57	75	Sphagnales	—	+
Alnus	3	1	Filicales	14	15
Salix	1	1	Licopodiaceae	4	6
Общее число подсчитанных зерен	400	392	Equisetaceae	2	1
			Общее число подсчитанных зерен	299	250

В морских межледниковых отложениях на отдельных участках попадает очень большое количество обломков и целых створок морских четвертичных беспозвоночных, преимущественно асарт, местами же морские пески немые. Сохранность раковин хорошая и исключает вероятность того, что они переотложены.

Из сборов 1954 г. из района Вашуткиных озер и рек Нярте-йяги и Лабгей-ю были определены следующие формы: *Astarte crenata* var. *crebicosstata* Andr. et For., *A. crenata* var. *typica* Jensen, *A. borealis* var. *placenta* Morch., *A. borealis* var. *arctica* Gray., *A. borealis* var. *vithami* Wood., *A. banksi* Leach., *A. montagni* typica Jen., *Astarte* sp., *Cyprina islandica* L., *Macoma calcarea* Chemn., *M. baltica* L., *Macoma* sp., *Mya arenaria* L., *Saxicava arc-tica* L., *Natica clausa* Brod. et Sow., *Polynices pallidus* Brod. et Sow., *Acry-bia islandica* (Gmelin), *Buccinum angulosum* Grad., *Lora* sp., *Neptunea* sp., *Balanus* sp.

В канаве № 318, вскрывшей нижнюю и среднюю часть разреза морских межледниковых песков и супесей, были отобраны образцы для пыльцевых анализов. Спорово-пыльцевые спектры четырех из них дали лесную обстановку, а в пяти пыльцы не обнаружено. Следует еще учитывать, что результаты пыльцевых анализов из пород морского происхождения не в полной степени отражают растительную обстановку, существующую по берегу моря<sup>(9)</sup>.

На водораздельных пространствах под мореной последнего оледенения и выше морских межледниковых отложений в 1954 г. дважды был встречен торф. Он вскрыт на 0,6 м и находится в мерзлом состоянии.

Результаты пыльцевого анализа образцов торфа из шурфа № 1528 приведены в табл. 1 (район г. М. Хадя-Мыльк).

Спорово-пыльцевой спектр с глубины 1,0 м отражает условия елово-березового леса или лесотундры с сильной заболоченностью. Преобладает береза, представленная, по-видимому, древесными формами. Болота низинные, осоковые. Среди спор преобладают зеленые мхи. Состав пыльцы древесных пород с глубины 0,6 м дает картину ухудшения условий, что выражается в уменьшении количества пыльцевых зерен ели при резком возрастании участия березы. Все же и этот спектр находится в границах лесного типа<sup>(3)</sup>.

В течение последнего межледниковья на севере Европейской части СССР<sup>(1, 11, 12)</sup> море дважды наступало на сушу и отступало. Во время первой, или так называемой бореальной, трансгрессии оно заливало значительную часть Большеземельской тундры. В северо-западном углу последней в это время существовал большой остров<sup>(11)</sup>. Район Колвы, Варандейский берег<sup>(2)</sup>, низовья р. Печоры<sup>(1)</sup>, низовья р. Коротаихи<sup>(4, 23)</sup> и другие места были



валиты его водами. Береговая линия проходила несколько южнее Вашуткиных озер в юго-западном направлении, что находится в соответствии с предположениями М. П. Кудрявцева<sup>(10)</sup> и данными Ю. А. Ливеровского<sup>(14)</sup>.

Осадки первой межледниковой (бореальной) трансгрессии на междуречье рр. Адзвы—Коротанхи широко распространены и слагают высоты с абсолютными отметками 200 м и более (г. Б. и М. Хадя-Мыльк, Б. и М. Сава-Мыльк, Ярсидей-Мыльк и др.). В западной части Большеземельской тундры они лежат на отметках не выше 40—50 м<sup>(9, 12, 16)</sup>, на Пай-Хое — выше 200 м<sup>(4, 14, 16)</sup>.

Осадки второй, или беломорской, трансгрессии пользуются значительно меньшим распространением и встречаются на низших отметках<sup>(11, 12, 16)</sup>. При сравнении наивысших отметок залегания отложений обеих трансгрессий видно, что разность отметок колеблется в значительных пределах и увеличивается при движении к Пай-Хою. На многих участках в Большеземельской тундре во время беломорской трансгрессии шло накопление континентальных отложений. Мощность последних уменьшается к востоку (20 м на западе<sup>(9)</sup>, отдельные небольшие торфяники на востоке). Вопрос о присутствии в бассейнах рр. Коротанхи и Адзвы отложений беломорской трансгрессии еще окончательно не решен.

Межледниковые морские осадки сверху были прикрыты тонким чехлом морены последнего оледенения, который на громадной площади к западу от Няртей-то-се был сильно эродирован. Моренные суглинки сохранялись в межрядовых ложбинах. Иногда они встречаются на уплощенных вершинах некоторых возвышений (Ярсидей-Мыльк, Б. Хадя-Мыльк). На островерхих возвышениях (Б. и М. Хадя-Мыльк), а иногда и на плоских (Креже-Мыльк) морена последнего оледенения совершенно не сохранилась. На вершинах более мелких холмов и гряд от моренных суглинков остались скопления валунов и гальки.

Многочисленные озера и болота, часто расположенные в почти замкнутых и полузамкнутых котловинах<sup>(17)</sup>, и беспорядочно разбросанные холмы и гряды создают впечатление типично ледникового рельефа. Поэтому многие исследователи<sup>(2, 5, 6, 24)</sup> на основании беглых наблюдений пришли к выводу, что здесь, на междуречье Адзвы — Коротанхи, широко распространены формы ледникового аккумулятивного рельефа (конечноморенные гряды, камни, озы). Некоторые стали считать даже, что основные возвышения в этом районе, иногда называемые Большеземельским хребтом<sup>(2, 6, 10, 13, 24)</sup>, сложены мореной последнего оледенения мощностью до 50 м<sup>(24)</sup>. После работ А. А. Григорьева<sup>(2)</sup>, В. А. Копериной<sup>(6)</sup> и некоторых других<sup>(10, 24)</sup> в литературе укрепилось мнение, что здесь был стык двух ледниковых покровов — Уральского и Пай-Хойского.

Основные возвышения в районе междуречья Адзвы — Коротанхи и в верховьях р. Море-ю на самом деле сложены песками и супесями с бореальной фауной, исключающей возможность ее переотложения. Абсолютные отметки, на которых была встречена морская фауна, обычно составляют 160—190 м, а в отдельных случаях 220 м (г. М. Сава-Мыльк). Моренные же отложения последнего оледенения на большей части площади размыты. Таким образом, оказалось, что рельеф, который раньше считался аккумулятивным ледниковым, имеет эрозионное происхождение. Морские же межледниковые отложения здесь имеют значительно большее распространение, чем это принято считать.

Установлено также, что Большеземельского хребта как морфологической единицы не существует, о чем еще раньше писали Ю. А. Ливеровский<sup>(14)</sup>, И. И. Краснов<sup>(9)</sup> и другие<sup>(21)</sup>. Его нельзя выделять и как одну или несколько моренных гряд, протягивающихся в широтном направлении, так как не только гряд, но и холмов, сложенных мореной, к северу от гг. Б. и М. Хадя-Мыльк и Креже-Мыльк не существует.

Следует отметить, что отложения бореальной трансгрессии мощностью свыше 100 м в Большеземельской тундре обнаружены впервые. Новым яв-

ляется факт встречи в описываемом районе торфа с пыльцевым спектром лесного типа на морских межледниковых отложениях под мореной последнего оледенения. Интересно также, что бореальные отложения сильно размыты. Судя по колебанию абсолютных отметок кровли морских межледниковых отложений в районе гг. Б. и М. Сава-Мыльк и М. Хадя-Мыльк амплитуда рельефа вследствие сильной эрозии во вторую половину последнего межледниковья достигала 50—80 м, а может быть и более.

Высокие отметки залегания морских межледниковых отложений, сильная расчлененность рельефа (современного и конца межледниковья) и большая мощность межледниковых морских отложений говорят о том, что в течение последнего межледниковья здесь наблюдались очень сильные колебательные движения, по амплитуде и интенсивности не уступавшие Пай-Хойским (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>). При этом сильное опускание в первую половину межледниковой эпохи (свыше 100 м) сменилось во вторую половину не менее сильными поднятиями. В результате этого в районе Вашуткиных озер возник эрозионный, сильно расчлененный рельеф. Последнее оледенение на северо-востоке Европейской части СССР, по-видимому, носило пассивный характер (<sup>20</sup>) и поэтому возникший рельеф не подвергся заметной перестройке. Моренные отложения, так же как и водно-ледниковые образования, на междуречье Адзвы — Коротайхи залегают плащеобразно и имеют незначительную мощность. Однако ледниковые наносы, вероятно, заполнили некоторые отрезки долин, что привело к возникновению многочисленных озер, обрывистые берега которых большей частью сложены морскими межледниковыми песками.

Интересно отметить, что высокое положение суши во вторую половину межледниковья характерно лишь для междуречья Адзвы — Коротайхи. Для других, более западных и южных участков севера Европейской части СССР в это время наблюдалось опускание и в соответствии с этим накопление мощных морских (беломорских) или континентальных осадков (<sup>1</sup>, <sup>9</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>). Этот факт говорит о сильной дифференциации тектонических движений во вторую половину последнего межледниковья.

Геологический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
11 IX 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Варсановьева, Уч. зап. Московск. гос. пед. инст., в 1 (1939). <sup>2</sup> А. А. Григорьев, Тр. Сев. науч.-пром. эксп., в. 22 (1922). <sup>3</sup> В. П. Гричук, Тр. Инст. геогр., в. 46 (1950). <sup>4</sup> Н. Н. Иорданский, Уч. зап. Московск. гос. пед. инст., в. 1 (1939). <sup>5</sup> М. С. Калецкая, Тез. докл. Всесоюзн. межведомств. совещ. по изуч. четвертич. периода, Секция Западной Сибири и Урала, 1957. <sup>6</sup> В. А. Коперина, Землеведение, **35**, № 4 (1933). <sup>7</sup> В. В. Коперина, Тр. Полярн. комис., в. 26 (1936). <sup>8</sup> Е. В. Коренева, Тр. Инст. океанол., **13** (1955). <sup>9</sup> И. И. Краснов, Бюлл. Комисс. по изуч. четвертич. периода, № 9 (1947). <sup>10</sup> М. П. Кудрявцев, Уч. зап. Московск. ун-в., **1**, в. 108, кн. 1 (1946). <sup>11</sup> М. А. Лаврова, Тр. Инст. геогр., в. 37 (1946). <sup>12</sup> М. А. Лаврова, Матер. по четвертич. периоду СССР, в. 3 (1952). <sup>13</sup> В. В. Ламакин, Бюлл. Комисс. по изуч. четвертич. периода, № 12 (1948). <sup>14</sup> Ю. А. Ливеровский, Тр. Геом. инст., в. 7 (1933). <sup>15</sup> А. И. Москвитин, Матер. по четвертич. периоду, в. 3 (1952). <sup>16</sup> Д. Г. Панов, Тр. Инст. геогр., в. 37 (1946). <sup>17</sup> Д. Р. Руднев, Изв. Географ. общ., в. 4(40) (1905). <sup>18</sup> Ю. А. Рудовиц, Бюлл. Комисс. по изуч. четвертич. периода, № 9 (1947). <sup>19</sup> Г. П. Софонов, Тр. Инст. мерзлот., **6** (1944). <sup>20</sup> Е. Ф. Станкевич, ДАН, **109**, № 1 (1956). <sup>21</sup> Е. Ф. Станкевич, Тез. докл. Всесоюзн. межведомств. совещ. по изуч. четвертич. периода, Русская равнина, 1957. <sup>22</sup> Н. Н. Урванцев, Сборн. Геология и полезн. ископ. севера СССР, **1** пол., 1932. <sup>23</sup> А. А. Чернов, Тр. Полярн. комис., в. 26 (1936). <sup>24</sup> Г. А. Чернов, Бюлл. Комисс. по изуч. четвертич. периода, № 9 (1947). <sup>25</sup> С. А. Яковлев, там же.

В. А. ЧЕРМНЫХ

**ДЕТАЛЬНАЯ СТРАТИГРАФИЯ ОТЛОЖЕНИЙ ВИЗЕЙСКОГО ЯРУСА  
БАССЕЙНА РЕКИ БОЛЬШОЙ ШАЙТАНОВКИ НА СЕВЕРНОМ УРАЛЕ**

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 29 I 1960)

Река Большая Шайтановка, впадающая в Печору в области увалистой полосы, пересекает линейные складки меридионального простирания, относимые В. А. Варсанюфьевой<sup>(1)</sup> к главному каменноугольному полю. Отложения нижнего карбона залегают здесь тремя полосами в ядрах антиклиналей, которые обозначаются с запада на восток как антиклинали I, II, III. Глубина залегания слоев нижнего карбона увеличивается к востоку: ядро I антиклинали слагают сталиногорские песчаники, II антиклинали — тульские известняки, III антиклинали — тарусско-стешевские слои.

Впервые отложения каменноугольной системы были обнаружены в береговых обнажениях р. Большой Шайтановки в 1926 г. Н. Н. Иорданским, выделившим здесь все три отдела карбона. В. А. Варсанюфьева в 1931 г. во время маршрутных исследований, проводившихся ею в бассейне Верхней Печоры, более подробно описала нижнее и частью среднее течение Большой Шайтановки. В разрезе нижнего карбона западной полосы (антиклиналь I) и частично центральной полосы (антиклиналь II) она выделила свиты  $C_1^H$ ,  $C_1^{2A}$  и  $C_1^{2B}$ <sup>(1)</sup>.

В 1953 г. по поручению Уральского геологического управления геологическую съемку бассейна рр. Верхней Печоры и Илыча проводили А. П. Попов и А. Ф. Барков. III антиклиналь не была выявлена их работами, и потому наиболее восточная полоса нижнего карбона не нашла отражения на составленной ими карте, так же как и на карте В. А. Варсанюфьевой. Для расчленения нижнего карбона они приняли схему В. А. Варсанюфьевой.

Изучение отложений и ископаемой фауны визейского яруса р. Большой Шайтановки, начатое автором в 1955 г., позволило произвести детальное расчленение разреза, в основу которого положена унифицированная схема стратиграфии каменноугольных отложений Русской платформы и Урала. Отступлением от нее является только отнесение протвинского горизонта к самым верхам визейского яруса. Руководство работами осуществлялось В. А. Варсанюфьевой. Определение фораминифер производилось З. П. Михайловой, Л. Ф. Ростовцевой и автором, брахиопод — С. В. Семихатовой и Н. В. Калашниковым, кораллов — Т. А. Добролюбовой. Всем перечисленным лицам автор выражает свою признательность. В настоящей работе при описании горизонтов приводятся списки лишь наиболее характерных форм.

В отложениях визейского яруса изученного района четко выделяются три подъяруса: яснополянский, окский и серпуховской. Каждый из них подразделяется на горизонты.

**Яснополянский подъярус  $C_1^{2-1}$**

Сталиногорский горизонт  $C_1^{2st}$ . Определимых остатков фауны не содержит. Выделен по стратиграфическому положению и литологическим признакам. В ядре антиклинали I обнажена только самая верх-



няя часть горизонта, представленная желто-серыми и ржаво-серыми кварцевыми песчаниками с углистыми примазками и вкраплениями пирита. Местами заметна мелкопестистая структура, обусловленная, по-видимому, срезами *Syringopora*. . . . . Видимая мощность 2—3 м.

Тульский горизонт  $C_1^{21}$ . Непосредственно на песчаники налегают черные песчанистые криноидные известняки с конкрециями черного кремня. Песчаная примесь представлена остроугольными зернами кварца, составляющими иногда до 25% породы, и единичными чешуйками биотита. Выше песчанистые криноидные известняки переходят в чистые фораминиферовые детритусовые известняки, некоторые слои которых слабо окремнены и доломитизированы. В средней части горизонта встречаются слои диагенетического черного кремня, обнаруживающего под микроскопом реликты кальцитово-органической структуры. Единичными слоями отмечены темно-серые шламовые разности известняков, которые, как и мелкодетритусовые известняки, издают при ударе запах битума.

Фораминиферы: *Ammodiscus priscus* Raus., *Brunsia irregularis* Mikh., *Forschia subangulata* (Moeller), *Forschiella prisca* Mikh., *Haplophragma tetraloculi* Raus., *H. tulica* Gan., *Lituotubella glomospiroides* Raus., *L. glomospiroides* Raus. var. *magna* Raus., *Endothyra similis* Raus. et Reith. (с вариантами), *E. exilis* Raus., *E. crassa* Brady var. *compressa* Brady, *E. globulus* (Eichw.) var. *numeralis* Raus., *Palaeotextularia longiseptata* Lip. var. *fallax* Lip., *Archaeodiscus karreri* Brady var. *nana* Raus., *A. krestovnikovii* Raus. (с вариантами), *A. spirillinoides* Raus., *Eostaffella mediocris* Viss., *E. parastruvei* Raus., *Millerella pressula* Gan. Водоросли: *Koninckopora macropora* Masl., *K. micropora* Masl. Брахиподы: *Pustula* aff. *ovatus* Phill., *P. ex gr. fibriata* (Sow.), *Gigantoproductus tenuitestis* Jan., *Linoproductus* aff. *tenuistriatus* Vern., *Megachonetes siblyi* Paeck., *M. zimmermanni* Paeck. Кораллы: *Lithostrotion* aff. *affine* Flem., *Syringopora conferta* (Keys.), *Diphyphyllum* aff. *fasciatum* (Flem.). . . . . Мощность 80 м.

### Окский подъярус $C_1^{2-2}$

Алексинский горизонт  $C_1^{2a1}$ . Сложен преимущественно фораминиферово-детритусовыми и мелкофораминиферовыми черными битуминозными известняками, залегающими без перерыва в основании на известняках тульского горизонта. Реже встречаются шламовые, полидетритусовые и брахиоподово-детритусовые известняки. Единичными слоями в полидетритусовых известняках встречаются оолитовые известняки. Центрами оолитов служат обломки фораминифер, криноидей, водорослей. К средней части горизонта приурочены прослой черного кремня, которые не так многочисленны, как в подстилающем горизонте.

Фораминиферы: *Endothyra prisca* Raus. et Reith., *E. similis* Raus. et Reith. (с вариантами), *E. obsoleta* Raus., *E. omphalota* Raus. et Reith., *E. ischimica* Raus., *E. globulus* (Eichw.), *E. globulus* (Eichw.), var. *numeralis* Raus., *Palaeotextularia longiseptata* Lip. (с вариантами), *P. consobrina* Lip. var. *intermedia* Lip., *Cribrostomum bradyi* Moell., *Spiroplectammina syzranica* Lip., *Archaeodiscus moelleri* Raus., *A. moelleri* Raus. var. *gigas* Raus., *A. moelleri* Raus. var. *ventricosa* Schlyk., *Eostaffella mediocris* Viss. (с вариантами), *Parastaffella struvei* (Moell.) var. *subvasta* Gan. Водоросли: *Koninckopora* sp. Брахиподы: *Gigantoproductus* cf. *tenuitestis* Jan., *Amobocoella urei* Flem., *Echinoconchus elegans* M'Coy, *Thomasella margaritacea* Phill., *Schizophoria* cf. *resupinata* (Mart.), *Megachonetes siblyi* Paeck., *M. cf. zimmermanni* Paeck., *Antiquantonia* sp., *Dictyoclostus* sp. Кораллы: *Lithostrotion irregulare* Phill., *Diphyphyllum* sp. . . . .

Мощность 110 м.

Михайловский горизонт  $C_1^{2mikh}$ . Верхние слои алексинского горизонта постепенно переходят в отложения михайловского гори-



онта. Как и нижележащие (тульский и алексинский) горизонты, нижние слои михайловского горизонта представлены почти черными битуминозными известняками шламового, пахисферово-шламового, полидетритусового и мелкофораминиферового состава. Редко встречаются доломитизированные и оолитовые известняки. Верхняя часть горизонта слагается светло-серыми полидетритусовыми известняками со *Striatifera striata* Fisch.

Между темными и светлыми известняками, т. е. внутри михайловского горизонта, В. А. Варсановьева в 1931 г. проводила границу выделявшихся свит  $C_1^{2A}$  и  $C_1^{2B}$ . Детальные послойные сборы ископаемых показывают, что эта литологическая граница соответствует фаунистической границе.

Фораминиферы: *Forschia mikhailovi* Dain, *Haplophragmella fallax* Raus. et Reitl., *Endothyra crassa* Brady var. *sphaerica* Raus. et Reitl., *Mikhailotella gracilis* (Raus.), *Palaeotextularia brevisseptata* Lip., *P. bella* Lip., *P. gibbosa* d'Orbigny var. *minima* Lip., *Cribrostomum eximium* Moell., *C. bradyi* Moell., *Archaeodiscus baschkiricus* Krest. et Theod., *A. varsanovievae* Grozd. et Leb., *A. karrery* Brady, *Eostaffella minutissima* Raus., *E. parastruvei* Raus., *E. mosquensis* Viss., *E. proikensis* Raus. var. *instans* Gan., *E. ikenis* Viss., *Parastaffella struvei* (Moell.), *P. sagittaria* Schlyk, *P. spectata* Durk. Водоросли: *Koninkopora macropora* Masl., *Donezella lutugini* Masl., *Pachysphaerae*. Брахиоподы: *Gigantoproductus superior* Jon., *Megachonetes* ex gr. *papilionacea* Phill., *M. cf. zimmermanni* Paeck., *Striatifera striata* Fisch., *Spirifer* sp. (ex gr. *striatus* Sow.), *Thomasella cf. margaritacea* (Phill.).  
..... Мощность 110 м.

Веневский горизонт  $C_1^{2vn}$ . Самая нижняя часть горизонта повсеместно слагается доломитовыми полидетритусовыми известняками. Выше развиты две фации: грубообломочная — известняковые брекчии и подчиненные им конгломераты в переслаивании с хемогенными и детритусовыми известняками (на западном крыле антиклинали II) и карбонатная, сложенная криноидно-детритусовыми, водорослевыми (кальцифолиевыми) шламовыми известняками. Для второй, более типичной фации характерно присутствие отдельных слоев светло-серого кремня и доломита.

Фораминиферы: *Ammodiscus volgensis* Raus., *Glomospira gordialis* Raus. var. *irregularis* Raus., *Forschia mikhailovi* Dain., *Forschiella prisca* Mikh., *E. crassa* Brady. var. *sphaerica* Raus., *E. bradyi* Mikh., *E. ovalis* Brazn., *Tetrataxis angusta* Viss., *T. submedia* Brazn., *T. dentata* Viss., *Hautchinia gibba* (Moell.), *Archaeodiscus karrery* Brady, *A. convexus* Grozd. et Leb., *A. baschkiricus* Krest. et Theod., *A. parvus* Raus., *Eostaffella ikenis* Viss., *E. ikenis* Viss. var. *tenebrosa* Viss., *Parastaffella struvei* (Moell.) *P. sagittaria* Schlyk. Водоросли: *Calcifolium okense* Schwetz. et Bir. Брахиоподы: *Striatifera striata* Fisch., *Gigantoproductus* sp., *Chonetes* sp. . . . . Мощность 80 м.

### Серпуховский подъярус $C_1^{2-3}$

Тарусский + стешевский горизонты  $C_1^{2tr+st}$ . В связи со значительным обеднением микрофауны и мощным развитием диагенетических доломитов эти два горизонта не удастся разделить. Тарусско-стешевская толща местами слагается известняковыми брекчиями, переходящими из веневского горизонта. Другой тип разреза, развитый в синклинали между антиклиналями I и II и на восточном крыле антиклинали II, представлен светло-серыми доломитизированными известняками и доломитами, сменяющимися в верхней части микрокомковатыми и капролитовыми известняками. К средней части разреза приурочены немногочисленные прослои серого кремня. Фораминиферы: *Glomospira gordialis* Raus. var. *irregularis* Raus., *Endothyra* ex gr. *similis* Raus. et Reitl., *E. celsa* Gan., *E. crassa* Brady var. *sphaerica* Raus. et Reitl., *Hautchinia* aff. *gibba* Moeller, *Archaeodiscus parvus* Raus. (с вариететами), *A. baschkiricus* Krest. et Theod., *A. rugosus* Raus., *A. postrugosus* Reitl., *A. ovoides* Raus., *A. stilus* Grozd.

et Leb., *A. akchimensis* Grozd. et Leb. Водоросли: *Ungdarella uralica* Masl. *Calcifolium okense* Schwetz. et Bir. Брахиоподы: *Gigantoproductus* aff. *jap. schewskyi* (Sar.), *Striatifera striata* Fisch., *Megachonetes* aff. *papilionaceus* (Phil). . . . . Мощность 150 м

Протвинский горизонт  $C_1^{prt}$ , относимый нами к верхам визейского яруса, наследует фации двух типов. В разрезах, изученных в антиклинали I и на восточном крыле антиклинали II, для него характерно широкое развитие микрокомковатых, шламовых, полидетритусовых перекристаллизованных известняков и доломитов. В нижних слоях встречаются светлые массивные известняки с массовыми скоплениями раковин *Striatifera*.

Фораминиферы: *Glomospira gordialis* Raus., *Endothyra crassa* Brady var. *sphaerica* Raus., *E. bradyi* Mikh., *Archaediscus parvus* Raus. var. *regularis* Sul., *A. subbaschkiricus* Reith., *A. baschkiricus* Krest. et Theod., *A. postregosus* Reith., *A. ovoides* Raus., *A. akchimensis* Grozd. et Leb., *Eostaffella breviscula* Gan., *E. pseudostrovei* Raus., *Bradyina* sp., *Globivalvulina* sp. Водоросли: *Ungdarella uralica* Masl., *Donezella*. Брахиоподы: *Striatifera striata* Fisch., *S.* aff. *coraesimilis* Sar., *Athiris* aff. *expansa* (Phill.), *Squamularia* sp. . . . . Мощность 60 м

Выше залегают известняки, относимые по фауне к краснополянскому горизонту среднего карбона.

Сопоставление изученного разреза с разрезами визейского яруса Русской платформы (<sup>2-4</sup>) указывает на близкое родство фаун фораминифер и их принадлежность к одной провинции. Отметим, однако, что такие роды как *Permodiscus*, *Mikhailovella*, *Samarina*, *Bradyina* и некоторые другие либо совсем не встречаются в Шайтановском разрезе, либо развиты очень слабо. Анализ состава осадков указывает на накопление их в мелководном теплом море, богатом органической жизнью и удаленном от берегов (о чем говорит отсутствие терригенной примеси). Мощное развитие известняковых брекчий, начавшееся с веневского времени и констатирующееся во многих разрезах Печорского Урала (<sup>5</sup>), было отголоском локальных поднятий, приводивших в основном к подводному размыву плотного карбонатного осадка. Если принять во внимание 130-метровую мощность сталингорского горизонта, замеренную на р. Илыч, то общая мощность визейского яруса бассейна Большой Шайтановки составит 720—750 м. Сравнение с сопредельными районами платформы, в частности с северо-восточным склоном Южного Тимана (<sup>6</sup>), где мощность визе равна 22—193 м, указывает на то, что нижнекаменноугольный бассейн изученного района располагался на крайнем участке платформы, который характеризовался устойчивым прогибанием в течение всего каменноугольного периода и превратился позже в передовую прогиб Уральской геосинклинали.

Институт геологии  
Коми филиала Академии наук СССР

Поступило  
10 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Варсанофьева, Тр. Печорско-Илычского гос. заповедника, 1, 1948.  
<sup>2</sup> Д. М. Раузер-Черноусова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. геол. в. 62 (№ 19) 186 (1948). <sup>3</sup> Р. А. Генелина, Тр. ВНИГРИ, в. 98 (1956). <sup>4</sup> Т. И. Шлякова, Тр. ВНИГРИ, в. 56 (1951). <sup>5</sup> А. И. Елисеев, ДАН, 121, № 2 (1958).  
<sup>6</sup> В. А. Разницын, Канд. диссертация, Моск. геол.-разв. инст., 1956.

А. И. ШАЛИМОВ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ВЕРХНЕТРИАСОВЫХ И НИЖНЕ- И СРЕДНЕЮРСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ГОРНОГО КРЫМА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 11 I 1960)

В 1955—1958 г. была составлена детальная геологическая карта бассейнов рр. Салгира, Альмы, Бодрака и Марты юго-восточнее Второй гряды Крымских гор. Данная территория включает северо-западное крыло «Качинско-Курцовского поднятия» М. В. Муратова (<sup>6</sup>). Стратиграфия этого района изучалась рядом исследователей ((<sup>1, 2, 4-8</sup>) и др.). В пределах рассматриваемой территории развиты интенсивно дислоцированные, прорванные мелкими гипабиссальными интрузиями осадочные и вулканогенные образования верхнетриасового, ниже- и среднеюрского возраста, образующие фундамент крымского горного сооружения. Породы фундамента неогласно перекрыты слабо дислоцированными осадочными толщами мела палеогена.

В процессе геологической съемки, проводившейся с использованием аэрофотоматериалов масштаба 1 : 20000, были детально изучены разрезы верхнетриасовых и юрских образований и собрана фауна, позволяющая уточнить стратиграфию пород, слагающих нижний структурный этаж юго-западной части Горного Крыма. Стратиграфическая схема нижнего структурного этажа представлена в табл. 1.

В основании разреза залегает флишевая таврическая свита, сложенная песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Находки фауны (табл. 1) в различных частях разреза ограничивают ее возрастной диапазон верхним триасом. В составе свиты удалось выделить две подсвиты.

Нижняя подсвита ( $T_3Iw_1$ ) представлена тонким ритмическим переслаиванием мелкозернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов и соответствует карнийскому и низам норийского яруса.

Верхняя подсвита ( $T_3Iw_2$ ) характеризуется более мощными ритмами в среднем 50—80 см). В основании ее ритмов часто присутствуют среднезернистые песчаники. Возраст верхней подсвиты соответствует норийскому и рэтскому ярусам верхнего триаса.

Преобладающий тип слоистости в породах таврической свиты может быть охарактеризован как фракционная слоистость (graded bedding английск., warstwowanie frakcyjne поляков). Нижние границы ритмов всегда резки и отчетливы; на нижней поверхности слоев песчаника часто сохраняются иероглифы механического и биогенного происхождения. Вверх от основания ритма размер частиц породы убывает постепенно: указать точную границу песчаника и алевролита или алевролита и аргиллита затруднительно. Многие ритмы выглядят как единый слой, в котором наиболее грубая фракция, сконцентрированная в основании, связана идеально постепенным переходом с наиболее тонкой фракцией, слагающей верхнюю часть ритма. Фракционирование материала по крупности частиц было несовершенным. Песчаники всегда содержат примесь алевролитового и пелитового материала, иногда довольно значительную.

Прослеживание ритмов по простиранию показало частое и резкое выклинивание слоев песчаников. По существу, таврическая свита представляет собой аргиллитовый субстрат, заключающий громадное количество песчаниковых «вкладок», имеющих форму линз. Число и размеры этих «вкладок» резко возрастают в верхней подсвите.



Стратиграфическая схема верхнетриасовых и нижне- и среднеюрских образований юго-западной части Горного Крама

Система	Отдел	Ярус и под-отдел	Краткая характеристика выделенных стратифицированных подразделений		Мощность в м	Органические остатки
			альминский тип разреза	салгирский тип разреза		
Юрская	Среднеюрский	Аален — Байос	Альминский вулканогенный комплекс. Пироксеновые и плагиоклазовые порфириты, андезитобазальты, базальты, туфы, туфиты, пачки туфосланцев и глинистых сланцев	Верхняя подсвита Конгломераты, гравелиты, песчаники, пачки сланцев. В нижних горизонтах — глыбы известняков с фауной верхнего триаса и лейаса. В средней части разреза глыбы известняков верхнего триаса, перми и карбона. В верхних разрезах прослой и линзы туфогенных песчаников и туфитов	500	В прослоях туфосланцев и туфов в нижней половине разреза: <i>Parkinsonia parkinsoni</i> Sow., <i>Belemnopsis</i> cf. <i>besina</i> Phill., <i>Posidonia buchi</i> Roem. (опред. Г. Я. Крымгольца); <i>Parkinsonia</i> sp. (?), <i>Holcorhylloceras</i> sp.
			Эскиординская свита А. Верхняя подсвита Глинистые сланцы и аргиллиты с редкими прослоями кварцитовидных песчаников. В самых верхних — слои и линзы пирокластического материала; местами (р. Бодрак) флишевое переслаивание песчаников и глинистых сланцев	Эскиординская свита Верхняя подсвита Конгломераты, гравелиты, песчаники, пачки сланцев. В нижних горизонтах — глыбы известняков с фауной верхнего триаса и лейаса. В средней части разреза глыбы известняков верхнего триаса, перми и карбона. В верхних разрезах прослой и линзы туфогенных песчаников и туфитов	400	В низах толща глинистых сланцев на р. Алье: <i>Graminoseras foarciense</i> Orb. (опред. В. И. Бодылевского), <i>Mesoteuthis rhenana</i> Opp. (опред. Г. Я. Крымгольца); в верхах толща глинистых сланцев — <i>Megateuthis</i> sp. В грубозернистых песчаниках в средней части Салгирского разреза — <i>Witchellia</i> sp. (опред. В. И. Бодылевского). В глыбах известняков — брахиоподы верхнего триаса и лейаса, аммониты лейаса, членики криноидей, гастроподы, пелециподы, иглы ежей, зубы хищных рептилий
	Нижнеюрский	Верхний лейас	Б. Нижняя подсвита Среднезернистые кварцевые песчаники, песчанистые сланцы, слои и линзы седиментационных брекчий, пачки глинистых сланцев; местами отдельные глыбы известняков в низах разреза.	Перерыв (вероятно существовал биогерм, развавшийся в конце верхнего триаса на подводном вулканическом конусе и разрушенный в верхнем лейасе)	250	В глинистых сланцах в низах разреза: <i>Schlotheimia</i> ( <i>Scammoceras</i> ) <i>angulata</i> Schloth., <i>Schlotheimia</i> ( <i>charmasseiceras</i> ) <i>charmasse</i> Orb. (?). В песчаниках в средней части разреза: <i>Xenoxylon</i> cf. <i>latiporosum</i> (Grapert) Gothan, <i>Supressinophylon</i> (Grapert) (опред. И. А. Шилкиной)
			Нижний лейас	Петропавловский вулканогенный комплекс (м.Тз). Порфириты, силиты, туфы, туфиты, туфосланцы, туфопесчаники, глинистые сланцы		
Триасовая	Триасовый	Норикский — Норикский	Таврическая свита А. Верхняя подсвита Флиш: ритмическое переслаивание средне- и мелкозернистых песчаников, алевролитов, аргиллитов	Петропавловский вулканогенный комплекс (м.Тз). Порфириты, силиты, туфы, туфиты, туфосланцы, туфопесчаники, глинистые сланцы	~400	Во флише верхней подсвиги: <i>Halobia</i> cf. <i>plicosa</i> Moiss., <i>Monotis caucasica</i> Witt., <i>M. caucasica</i> var. <i>taurica</i> Moiss. (опред. Л. Д. Кипарисовой)
			Б. Нижняя подсвита Флиш: тонкое ритмическое переслаивание мелкозернистых песчаников, алевролитов, аргиллитов	Флиш: тонкое ритмическое переслаивание мелкозернистых песчаников, алевролитов, аргиллитов	не < 800	<i>Rhacophyllites</i> cf. <i>peoujensis</i> Quenst., <i>Halobia septentrionalis</i> Smith H. (aus.)

Переход нижней подсвиты в верхнюю постепенный; он был связан увеличением привноса песчаного материала в бассейн седиментации.

Верхняя подсвита присутствует не везде. В районе сс. Петропавловка—Зазовое (8—10 км южнее г. Симферополя) на фаунистически охарактеризованной нижней подсвите согласно залегает вулканогенный комплекс верхнетриасового возраста ( $\mu T_3$ ), замещающий верхнюю подсвиту по простиранию. Этот комплекс сложен порфиритами, спилитами, туфами, туффитами и туфосланцами. Верхнетриасовые эффузивы не имеют значительного сплошного распространения. Вероятно, они были связаны с отдельными центрами подводных извержений, образовавших изолированные вулканы. Второй подобный центр, видимо, существовал на Бодрак-Альминском междулучье, северо-западнее с. Бешуй.

На таврической свите, а местами на породах вулканогенного комплекса ( $T_3$ ) залегает эскиординская свита ( $J_{1-2es}$ ). К ней тяготеют многочисленные пласты известняков, по находкам фауны в которых многие исследователи (5-7) занижали возраст свиты в целом. В процессе детальной геологической съемки удалось установить, что большинство известняковых тел — глыбы, находящиеся во вторичном залегании. Глыбовый характер известняков и новые находки фауны в песчаниках и сланцах позволяют утверждать, что возраст эскиординской свиты определяется интервалом лейас — ранний байос (табл. 1). Пестрота частных разрезов свиты и различные соотношения ее с подстилающей таврической свитой заставляют выделять два крайних типа ее разреза — салгирский, где эта свита была впервые описана С. Моисеевым (5), и альминский, вскрытый долиной р. Альмы южнее Карагач.

В Салгирском разрезе эскиординская свита залегает несогласно на породах таврической свиты и сложена в основном грубообломочным материалом преобладают конгломераты, гравелиты, песчаники, широко представлены глыбы известняков верхнего триаса, лейаса, перми, карбона). В альминском разрезе эскиординская свита залегает на таврической без видимого несогласия и сложена мелкообломочным материалом (преобладают глинистые сланцы и песчаники).

Альминский разрез эскиординской свиты относительно более полный. В нем имеют место постепенные переходы как от таврической свиты к эскиординской, так и от эскиординской к более молодым среднеюрским образованиям. По литологическим особенностям здесь могут быть выделены две подсвиты эскиординской свиты.

Нижняя подсвита ( $J_{1es1}$ ) представлена переслаиванием пачек среднепермистых кварцевых песчаников и глинистых сланцев (г. Лысая). В основании подсвиты залегает пачка глинистых сланцев с редкими прослоями мелевролитов и конкрециями железистых карбонатов. На простирании этой пачки в аналогичных породах, залегающих в основании эскиординской свиты в долине р. Бодрак, были собраны аммониты нижнего лейаса (4). Выше в прослоях кварцевых песчаников были встречены многочисленные обломки древесины нижнеюрского возраста (табл. 1). Мощность нижней подсвиты около 250 м. Возраст ее, по-видимому, соответствует нижнему и среднему лейасу.

Выше залегает верхняя подсвита ( $J_{1-2es2}$ ), сложенная глинистыми сланцами и связанная с нижней постепенным переходом. В нижних горизонтах сланцев в балке Холодной (левый борт долины р. Альмы) встречена фауна тоарского яруса (*Grammoceras toarciense* Orb., *Mesoteuthis rhenana* Opp.), в верхних — формы, близкие к байосским (*Megateuthis* sp.). Мощность сланцев до 400 м. Юго-западнее в бассейне р. Бодрак сланцы частично замещаются по простиранию песчано-аргиллитовым флишем.

В бассейне р. Салгир отложений, соответствующих нижней подсвите альминского разреза, нет. Разрез эскиординской свиты здесь начинается с базального горизонта песчаников, гравелитов и известняковых глыб, залегающего несогласно на породах вулканогенного комплекса ( $\mu T_3$ ). Мощ-

ность базального горизонта 3—20 м. Известняки образуют линзовидные тела и глыбы неправильной формы, залегающие на слоях вулканогенного комплекса или заключенные в песчаниках. Длина известняковых тел — метры, десятки метров, мощность не превышает нескольких метров. Анализ фауны (преимущественно брахиоподы, отдельные находки аммонитов) показывает, что в одних глыбах присутствуют нижне- и среднелейасовые формы (брахиоподы определялись С. О. Мельниковой под руководством В. П. Маридина), в других — верхнетриасовые (брахиоподы определялись А. С. Дигисом); в нескольких телах были встречены совместно брахиоподы верхнетриаса и лейаса. В наиболее крупной глыбе известняка встречен верхнелейасовый аммонит *Coeloceras crassum* Phill. (определение В. И. Бодылевского).

В песчано-сланцевой пачке, мощностью около 100 м, перекрывающей базальный горизонт с глыбами, О. В. Снегиревой была обнаружена микрофауна верхнего лейаса. Выше залегают конгломераты, гравелиты и песчаники, содержащие отдельные небольшие валуны верхнетриасовых и лейасовых известняков. В одном из слоев песчаника встречен отпечаток *Wielochellia* sp. (определение В. И. Бодылевского), датирующий возраст слоев как аален — байос. Песчаники и гравелиты вверх по разрезу сменяются переслаиванием зеленовато-серых песчаников и глинистых сланцев, заключающих глыбы известняков перми и карбона.

Различия разрезов эскиординской свиты подчеркивают дифференциацию условий в бассейне седиментации, наметившуюся с конца триаса. На формирующихся подводных поднятиях (возможно, увенчанных подводными конусами вулканов) начали расти биогермы. В конце лейаса они были разрушены, и обломки их образовали локально развитые горизонты известняковых глыб. На участках поднятий накопление эскиординской свиты в ее наблюдаемой стратификации началось с верхнего лейаса. В прогибах, сохранявшихся между участками поднятий, осадконакопление шло непрерывно, и движения дна находили свое отражение лишь в изменении состава осадков.

Следовательно, разрезы салгирского типа характеризуют области развивающихся поднятий бассейна седиментации, а разрезы альминского типа — области прогибов.

На верхней подсвите эскиординской свиты согласно залегают породы альминского вулканогенного комплекса, возраст которого соответствует верхнему байосу. Комплекс этот по составу, мощности и возрасту может быть параллелизован с вулканогенными образованиями Карадага, Лиме и Меласа, которые, в свою очередь, перекрываются песчано-глинистыми отложениями батского времени.

Таким образом, в сложной истории Крымского геосинклинального бассейна в верхнетриасовое и нижне-среднеюрское время удастся проследить признаки, свидетельствующие о непрерывности развития всего бассейна на протяжении этих, эпох и отчетливые следы дифференциации тектонической обстановки внутри бассейна, позволяющие говорить о длительности развития его частных структур. Идея М. В. Муратова (<sup>3</sup>), высказанная и в одной из последних работ, находит подтверждение и в истории более древних структур крымского орогена.

Ленинградский горный институт  
им. Г. В. Плеханова

Поступило  
19 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. П. Бархатов, Вестн. Ленингр. гос. ун-в., № 7 (1955). <sup>2</sup> Л. Б. Васильева, Бюлл. МОИП, 27, 5 (1952). <sup>3</sup> Д. С. Кизельватер, М. В. Муратов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1959). <sup>4</sup> А. Д. Миклухо-Маклай, Г. С. Порняков, Вестн. Ленингр. гос. ун-в., № 4 (1954). <sup>5</sup> А. С. Моисеев, Матер. по общ. и прикл. геологии, 89 (1930). <sup>6</sup> М. В. Муратов, Тектоника СССР, 2, 1947. <sup>7</sup> Г. И. Сократов, Зап. Ленингр. горн. инст., 30, 2 (1955). <sup>8</sup> Б. А. Федорович, Изв. АН СССР, 21, № 1—2 (1927).



Д. С. НИКОЛАЕВ, О. П. КОРН, К. Ф. ЛАЗАРЕВ, Л. Б. КОЛЯДИН,  
Ю. В. КУЗНЕЦОВ и С. М. ГРАЩЕНКО

## КОНЦЕНТРАЦИЯ УРАНА В ВОДАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 16 II 1960)

Первыми надежными сведениями по содержанию урана в морских водах являются данные Ф. Гернеггер и Б. Карлик<sup>(1)</sup>, полученные в 1934 г. для вод из фьордов Швеции ( $0,36 \cdot 10^{-6}$  г/л —  $2,3 \cdot 10^{-6}$  г/л). В дальнейшем (1939 г. и далее) появилось довольно большое число работ, посвященных вопросу о содержании урана в воде ряда морей и океанов<sup>(2-13)</sup>. Устанавливаемые в этих работах концентрации урана в морской воде подтвердили первоначальные данные Гернеггера и Карлика.

В некоторых работах<sup>(9,10)</sup> приводятся явно заниженные значения ( $0,30 \cdot 10^{-6}$  —  $1,0 \cdot 10^{-6}$  г/л).

Накопленный аналитический материал некоторые авторы попытались обобщить в форме баланса урана (и других радиоэлементов) в Мировом океане<sup>(15,16)</sup>.

В итоге указанных исследований констатируется довольно равномерное пространственное распределение урана в океанах. Средняя концентрация урана в океанической воде оценивается равной  $2,7 \cdot 10^{-6}$  г/л<sup>(8)</sup> или  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-6}$  г/л<sup>(13)</sup>. В воде прибрежных участков океанов и внутренних морей концентрация урана может иметь существенные отклонения от указанных средних величин в ту или другую сторону<sup>(11,13,14)</sup> и др.).

Уникальным водоемом среди значительного количества морей, соединенных с Мировым океаном, является Черное море. Специфическими чертами Черного моря являются ограниченный водообмен с океаном, пониженная минерализация (18,5%) и зараженность сероводородом ( $6-8$  мл/л) всей водной толщи моря, исключая верхние 125—175 м. Можно предположить, что в этих условиях происходит восстановление растворенного в морских водах шестивалентного урана до четырехвалентного состояния. Это должно было бы обусловить активную седиментацию урана, изменение концентрации урана по глубине моря и т. д.

Указанные вопросы привлекли наше внимание к Черному морю еще в 1951 г., когда удалось получить первые сведения по концентрации урана в нем<sup>(14)</sup>.

Летом 1958 г. нами были получены более полные данные по распределению урана в центральной и западной частях Черного моря (табл. 1).

Уран определялся люминесцентным методом<sup>(14)</sup> из объемов  $0,3-1$  л. Точность анализа  $\pm 20\%$ .

Данные табл. 1 позволяют сделать следующие выводы:

1. Концентрация урана в исследованных пробах воды изменяется в пределах от  $1,5 \cdot 10^{-6}$  до  $2,8 \cdot 10^{-6}$  г/л.
2. Указанные колебания отмечаются как по поверхности, так и по глубине.

Закономерностей изменения концентрации урана не наблюдается. Следовательно, восстановительная обстановка, специфичная для вод Черного моря с глубины 125—175 м, не оказывает влияния на распределение концентрации урана.

№ станции	Координаты		Глубина моря, м	Время взятия пробы (1958 г.)	Глубина взятия пробы, м	Концентрация урана $10^{-6}$ г/л	№ станции	Координаты		Глубина моря, м	Время взятия пробы (1958 г.)	Глубина взятия пробы, м	Концентрация урана
	φ	λ						φ	λ				
0171	43°44.8'	36°35'	2137	24 VIII	0	2,1	0180	46°25'	31°14.8'	19	14 IX	0	1,8
					1000	1,9						16	1,8
					2000	2,1	0181	45°47'	31°20'	—	14 IX	0	1,7
0173	43°32'	34°30'	2193	26 VIII	0	2,1						26	1,7
0174	43°28'	33°40'	2181	2 IX	0	2,0	0182	45°58'	30°53'	20	14 IX	0	1,7
					1000	1,9				—	15 IX	0	1,6
					2000	1,9	0187	45°20'	29°49'	19	15 IX	0	1,8
0175	42°46'	30°18'	2157	7 IX	0	2,1						16	1,6
					100	2,2	0188	45°20'	29°52'	—	15 IX	0	1,5
					150	2,0						20	1,5
					200	1,7	0189	45°20'	29°56'	26	15 IX	0	1,8
					300	2,0						22	1,6
					1000	1,5	0190	45°18'	30°13'	29	15 IX	0	2,0
0176	41°40'	29°06'	1119	8 IX	0	2,2						26	1,7
					100	1,9	0191	45°12'	31°20'	—	—	0	1,7
					150	1,8						56	1,9
					200	2,2	0192	45°05'	32°55'	—	—	0	1,5
					300	2,4						80	1,8
0177	41°16,3'	29°11'	50	8 IX	0	2,3	0194	44°10'	33°09'	1860	18 IX	0	1,9
					1000	2,1						100	2,0
0179	43°23'	30°02'	1276	9 IX	0	2,0						150	2,2
					100	2,2						200	2,0
					150	1,9						300	1,8
					200	1,9						1000	1,5
					300	1,9						1850	2,4
					1000	1,8							
					1250	1,7							

53 пробы

Средняя взвешенная концентрация урана для обследованной части Черного моря, по приближенным вычислениям, равна  $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$  г/л. Указанное значение, с учетом точности измерения, приближается к средним значениям концентрации урана, отмеченным для Мирового океана. Понижение концентрации урана в Черном море не превышает 30—35%, в то время как понижение минерализации 54% от среднего значения для Океана. Это отклонение от пропорциональности объясняется резко отличным от морского соотношением содержания урана и минерализации в воде рек, впадающих в Черное море. Так, например, концентрация урана в воде Дуная, Днестра, Днепра и Дона близ устья равна соответственно (в  $10^{-6}$  г/л): 0,65—2,2; 1; 1,7; 3,3, а минерализация изменяется в пределах 0,3—0,5 г/л<sup>(14)</sup>. Из этого следует, что реки, впадающие в Черное море, резко понижают минерализацию морских вод, но неспособны существенно изменить концентрацию урана в них.

Работа выполнена в лаборатории чл.-корр. АН СССР И. Е. Старика, которому авторы приносят благодарность за внимание и интерес к работе.

Поступило  
22 VIII 1959

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Hernegger, B. Karlik, Sitzber. Akad. Wiss., Abt. 2a, b, 144, H. 5—6, 217 (1934). <sup>2</sup> H. Pettersson, Wiener Akad. Wiss., 1, July (1937). <sup>3</sup> H. Watenberg, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 236, 339 (1938). <sup>4</sup> E. Föyn, B. Karlik, H. Pettersson, E. Rona, Nature, 143, 275 (1939). <sup>5</sup> A. Urry, Am. J. Sci., 239, № 3, 191 (1941). <sup>6</sup> C. S. Piggot, Bull. Geol. Soc. Am., 52, 1513 (1941). <sup>7</sup> H. Pettersson, Göteborgs Kgl. Vetenskaps-och, Villerhetssamhälles, Handl. 6, ser. 2, № 8, (1943). <sup>8</sup> N. Nakanischi, J. Chem. Soc. Japan, 68, 42 (1947); 69, 4 (1948). <sup>9</sup> E. Rona, Am. Phil. Soc., Year book, 1943, January (1944). <sup>10</sup> E. Rona, W. D. Urry, Am. J. Sci., 250, 241 (1952). <sup>11</sup> G. Koczy, Sitzungsber. Öster. Akad. Wissensch. Mathem.-naturwiss. Kl., Sitzber., Abt. 2a, 158, 113 (1950). <sup>12</sup> D. C. Stewart, W. C. Bentley, Science, 120, № 3106, 50 (1954). <sup>13</sup> F. F. Koczy, Deep-Sea Res. 3, 93 (1956). <sup>14</sup> И. Е. Старик, Д. С. Николаев и др., Тр. Радиового института В. Г. Хлопина АН СССР, 8, 250 (1958). <sup>15</sup> H. D. Holland, J. L. Kulr, Geochim. et Cosmochim. Acta, 5, № 5, 197 (1954). <sup>16</sup> Ф. Косци, В сборн. Ядерная геология, ИЛ, 1956, стр. 158.

Р. Х. Айдинян

**РАДИОАВТОГРАФИРОВАНИЕ ПОЧВЕННОГО ПРОФИЛЯ  
ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПЕРЕДВИЖЕНИЯ ФОСФАТОВ В ПОЧВАХ**

(Представлено академиком И. В. Тюриным 26 I 1960)

Всякая почва способна по-разному реагировать на внесение в нее удобрений. Это зависит не только от природы поглотительной способности почв, но и от вида и форм удобрений. Одни удобрения, попадая в почву, легко могут мигрировать по почвенному профилю; другие, наоборот, поглощаются на определенной глубине и надолго остаются там. К последней группе относятся все формы фосфатных удобрений. Почвы обладают разнообразными формами поглощения фосфатов, и среди них важное значение имеют фосфаты полуторных окислов, особенно основные, отличающиеся низкой растворимостью и, следовательно, ничтожной подвижностью. Этими формами фосфатов особенно богаты кислые почвы наших субтропиков — красные и желтые. Величина емкости поглощения фосфатов для этих почв очень высокая: она составляет примерно 500—700 мг  $P_2O_5$  на 100 г почвы.

Закономерен вопрос о том, может ли в этих почвах происходить передвижение фосфора и каково его значение. Фосфор фиксируется в почве в зоне его внесения и заделки — таково мнение многих исследователей. Хорошим подтверждением этого положения служат стационарно-полевые исследования (1), проведенные на красноземных почвах под культурой чая в условиях длительного действия (более 20 лет) высоких доз фосфатных удобрений. В лизиметрических водах из глубоких горизонтов красной почвы не обнаружено доступное для определения количество фосфора, а отмечается лишь наличие ничтожных следов этого элемента (2). В другой работе (3) было показано, что фосфат-ион может частично проходить сквозь агрегаты красной почвы размером в 3,0—5,0 мм только при быстром фильтровании. Вопрос о передвижении фосфора связан с питанием растений, с глубиной заделки фосфатных удобрений в почву и пр. Учитывая это и придавая большое значение малому количеству подвижных форм фосфатов, мы стремились подойти к решению этого вопроса путем радиоавтографирования профиля почв при его естественном сложении с применением изотопа  $P^{32}$ .

Работа проводилась на желтоземных почвах, развитых на сланцах чайного совхоза Дагомыс Краснодарского края. Изотоп фосфора вносился однократно с поверхности почвы под крону чайного куста на площади размером в 30×30 см в виде водного раствора  $Na_2HP^{32}O_4$ . Общая концентрация фосфора, внесенного на указанную площадь, составляет 3,5 г  $P_2O_5$  с радиоактивностью 800  $\mu$ Ci. Полив опытной площадки производился раз в день по 3 л воды в течение 12 дней. По окончании этого срока под кроной чайного куста был заложен разрез примерно на глубине 40 см. Одна стенка разреза, обращенная в сторону растений, очищалась длинным ножом, передвигаемым в горизонтальном направлении так, чтобы не происходило попадания частиц почвы из верхних горизонтов в нижние. Затем к вертикальной, слегка увлажненной стенке разреза прикладывалась фильтровальная бумага. При легком придавливании фильтровальная бумага пропитывалась почвенной влагой, и на ней оставался отпечаток приставших частиц почвы в виде тончайшего равномерного слоя с гладкой поверхностью. Всю эту операцию можно многократно повторять, очищая указанную стенку раз-



реза и фиксируя очаги активности  $P^{32}$  на новых слоях почвы фильтровальной бумагой. При этой методике фильтровальную бумагу после высушивания на воздухе помещают в кассету и при помощи чувствительных рентгеновских пленок снимают радиоавтограф.

Радиоавтограф показывает передвижение фосфора по всему профилю желтоземных почв. Фосфор распространяется не равномерно по профилю

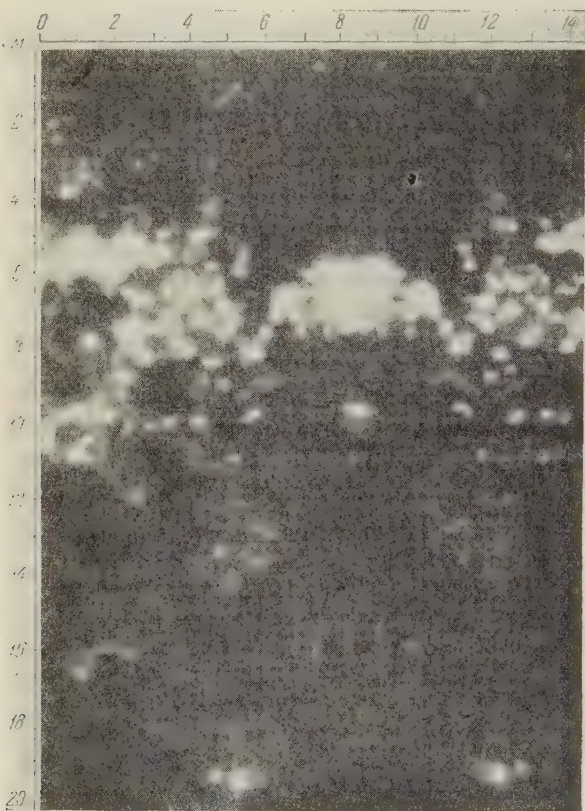


Рис. 1. Радиоавтографическое изображение миграции  $P^{32}$  по профилю желтоземных почв под чайной плантацией

а распределяется очагами. Начиная с поверхности и до глубины около 3 см он связывается слабо. Наиболее сильное накопление происходит на глубине от 3 до 10 см. В этой зоне исходя из величины активности, связывается 80 — 90% внесенного фосфора. Радиоактивность  $P^{32}$  для этой зоны составляет в среднем 1100 имп/мин на 0,3 г почвы. С глубиной радиоактивность сильно уменьшается. В условиях нашего опыта, судя по радиоавтографу,  $P^{32}$  мигрировал до глубины 28 см. Это значит, что несмотря на узкие пределы изменения соотношения  $SiO_2$  к  $R_2O_3$  в почвенных коллоидах желтоземов (2,5 для верхних горизонтов, а для нижних более узкое) и на наличие активных форм Al и Fe, способных связывать фосфор, передвижение последнего по почвенному профилю все же происходит.

Пути и формы передвижения фосфора в нижние горизонты могут быть самыми различными: в виде очагов, вследствие локального распространения полутороокисей в почве; в форме очень тонкодисперсных коллоидов с диаметром частиц, близким к нижней границе; по ходу корней и, наконец, биологическим путем, например через корневые выделения (4).

Приблизительными подсчетами было установлено, что концентрация мигрированного  $P^{32}$  на глубине ниже 10 см составляет около 2—3 мг  $P_2O_5$  на 100 г почвы. Этот фосфор, по-видимому, служил источником питания чайного растения в период постановки опыта. Как показывают приводимые ниже данные, наиболее сильное поступление  $P^{32}$  отмечается в корневых волосках и в нежных побегах чайного растения (радиоактивность в имп/мин на 0,1 г сухого вещества):

Корневые волоски	2095	Стебли	724	Флеш (нежные побеги с листьями)	3076
Стержневые корни	427	Огрубевшие листья	847		

Если учесть, что корневые волоски отобраны из почвы на глубине 15—25 см, т. е. ниже максимальной зоны накопления фосфатов, то становится очевидным громадное практическое значение в питании растений тех не-

больших количеств фосфора, которые мигрировали в более глубокие горизонты почвы. Поскольку основная масса корневой системы чайных кустов на полновозрастных плантациях сосредоточена на глубине 10—30 см почвы, то, очевидно, главным источником питания этим элементом служит мигрировавший фосфор. Более того, без передвижения фосфора в нижележащие горизонты, хотя бы и в малой концентрации, нормальное питание чайного куста исключается. Это особенно ясно, если иметь в виду, что фосфатные минеральные удобрения вносятся в почву на глубину не более 10—15 см, а иногда и выше. Малое количество мигрированного фосфора в нижележащих горизонтах не является постоянной величиной. Его концентрация непрерывно меняется по мере усвоения растениями.

Еще Коссович<sup>(5)</sup>, а затем Домонтович<sup>(6)</sup> и др. опытным путем установили, что корни растений способны почти нацело извлекать из раствора ничтожное количество фосфора. Встает вопрос об источнике пополнения подвижного (мигрирующего) фосфора в нижележащих горизонтах. Как видно, таким источником может быть валовой фосфор, особенно в верхних горизонтах почв, накопленный в результате почвообразования и искусственного внесения фосфатных удобрений. Отсюда следует, что при определении обеспеченности фосфором чайного куста на длительное время надо исходить как из количества подвижного фосфора, так и из валового его содержания в почве. Такие данные приводятся нами для почв опытной делянки (желтоземом на сланцах), где изучалось продвижение фосфатов (валовой и подвижный фосфор в миллиграммах  $P_2O_5$  на 100 г почвы):

Глубина, см	исходный	Валовой максим. поглощ.	Подвижный
0—12	130	493	15
12—25	57	515	5
25—40	41	527	3

Прежде всего эти данные указывают на некоторую коррелятивную связь между валовым исходным содержанием фосфора и подвижной, лимоннорастворимой, его формой. По мере уменьшения с глубиной количества исходного валового фосфора уменьшается и содержание подвижного фосфора. Количество последнего в 10—14 раз меньше исходного валового содержания. При таком соотношении указанных форм фосфора в почве на чайных плантациях промышленного значения в течение нескольких лет получают высокие урожаи, и чайный куст не проявляет признаков фосфатного голодания. Как видно из тех же цифровых данных, валовое содержание фосфора в исходной почве в 4—12 раз меньше того количества, которое она может максимально поглощать. Это значит, что на почвах, далеких от насыщения, все же продвижение фосфатов по почвенному профилю в нисходящем направлении, как это показано, имеет место. Кроме того, содержание подвижного, лимоннорастворимого, фосфора в нижних горизонтах этих почв очень близко к тому количеству, которое мигрирует из верхних горизонтов, что также указывает на большую роль последнего в питании чайного растения. Таким образом, при правильной оценке потребности чайного куста в фосфоре следует учитывать подвижный фосфор не только в верхнем горизонте, или «пахотном слое» почвы, как это принято для большинства однолетних культур, но, что особенно важно, также и в нижних горизонтах.

Почвенный институт им. В. В. Докучаева  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. С. Д у г и ш в и л и, Бюлл.<sup>1</sup> Инст. чая и субтропич. культур, № 3 (1958).  
<sup>2</sup> М. К. Д а р а с е л и я, Красноземные и подзолистые почвы Грузии и их использование под субтропические культуры, Махарадзе—Анасеули, 1949. <sup>3</sup> А. В. С о к о л о в, Т. Д. К о р и ц к а я, Почвоведение, № 10 (1948). <sup>4</sup> Р. Х. А й д и н я н, В кн. Физиология раст., Агрохимия, Почвоведение, Тр. Всесоюз. научно-технич. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народн. хоз. и науке, Изд. АН СССР, 1958, стр. 251. <sup>5</sup> П. С. К о с с о в и ч, Журн. опытной агроном., 10 (1909). <sup>6</sup> Д о м о н т о в и ч, Тр. Научн. инст. удобрений, в. 52, 1928.





А. К. ВЕКУА

СВОЕОБРАЗНАЯ ИСКОПАЕМАЯ ЛОШАДЬ ИЗ ПЛЕЙСТОЦЕНА  
АХАЛКАЛАКИ (ЮГ ГРУЗИИ)

(Представлено академиком К. И. Сатпаевым 29 I 1960)

В недавно опубликованной статье <sup>(1)</sup>, посвященной ахалкалакской фауне нижнеплейстоценовых млекопитающих, наряду с *Equus cf. sussenbornensis* мы упомянули и другую, не поддающуюся точному определению форму *Equus*, представленную в нашей коллекции отдельными фрагментами костей конечностей. Однако новейшие раскопки доставили довольно значительный материал по этой ископаемой лошади, свидетельствующий об ее поразительном своеобразии. Ниже приводится краткое описание остатков этой формы, относимой нами к особому, новому, виду *Equus*, и делается попытка выяснить ее систематическое положение.

*Equus hipparionoides* sp. n.

Рис. 1—3

Местонахождение. г. Ахалкалаки (юг Грузии), местность Амираниста.

Геологический возраст. Низы плейстоцена.

Материал. Фрагмент левой верхней челюсти с хорошо сохранившимися 4 среднестертыми коренными зубами ( $P^4 - M^3$ ), полный ряд средне- или сильноостертых нижних коренных зубов ( $P_2 - M_2$ ), несколько изолированных нижних коренных зубов, два дистальных отдела метаподий и один правый астрагал.

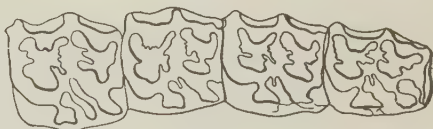


Рис. 1. Верхние коренные зубы ( $P^4 - M^3$ )  
*E. hipparionoides*

Типичный экземпляр. Ряд нижних постоянных коренных зубов (коллекция Института палеобиологии АН ГрузССР, № 99).

Диагноз. Относительно мелкий и весьма своеобразный представитель *Equus*, характеризующийся наличием на верхних коренных зубах исключительно короткого протокона, а на постоянных нижних коренных — парастилида, эктостилида и гипостилида.

Описание и сравнение. Верхние коренные зубы. Размеры зубов средние, близкие к таковым у мелкой формы *E. steppos* (табл. 1). Эмалевый слой тонкий, сильноскладчатый. Обращает на себя внимание исключительно короткий для представителей *Equus* протокон (табл. 1, рис. 1). Характерна и форма его. На премолярах он очень широкий, трапециевидный. Передняя стенка протокона незначительно выступает от соединительного мостика вперед, а на  $M^1$  она перпендикулярна к продольной оси зуба. На всех зубах внутренняя стенка протокона прямая. Мезостиль притуплен, но не раздвоен. Хорошо выраженный гипокон далеко вынесен во внутрь и отделен от промежуточной лопасти выемкой.

Шпора хорошо развита на всех зубах, но в особенности на Р<sup>4</sup>, где она почти доходит до уровня внутреннего края протокона.

Таблица 1

Постоянные верхние коренные зубы

Промеры и индексы *		<i>E. hipparionoides</i> , Ахалкалаки	<i>E. stenonis major</i> , Хопры (по Громовой)	<i>E. hydruntinus typicus</i> (по Штелину и Громовой)	<i>E. quagga boehmi</i> (по Громовой)
Р <sup>4</sup>	Длина ряда М	81,9	95	—	66—69
	Длина	29,1	30—34	25; 25,5	23—25,5
	Ширина	28,7	30—ca. 32	23; 23,5	24,5—26
	Длина протокона	6,8	10,5—12	11,8	9,5—12,5
	Индекс длины протокона к длине зуба	23,4	33,8—36,4	44; 31,4	41,3—54,4
М <sup>1</sup>	Длина	25,8	31—34	24; 22	20—23
	Ширина	26,2	27—33	23; 20	24—25
	Длина протокона	6,0	9,5—12	8; 6,5	8—12
	Индекс длины протокона к длине зуба	23,3	28—38,7	33,3; 29,5	40—57,1
М <sup>2</sup>	Длина	27,1	29,5—32	23; 22	21—23
	Ширина	27,5	28—31	22,5; 22	23,5—24
	Длина протокона	7,5	10—12	9,6	10—13,5
	Индекс длины протокона к длине зуба	27,7	33,9—38,7	39,4; ca. 40	47—64,3
М <sup>3</sup>	Длина	28,3	ca. 32—33	24; 22	21—25
	Ширина	24,3	23—25	22; 20	20,5—22,8
	Длина протокона	9,5	10	10; 11	13—13,5
	Индекс длины протокона к длине зуба	36,5	30,3	41,2; 50	52—64,3

\* Здесь и в табл. 2 все промеры даны в миллиметрах.

Таблица 2

Постоянные нижние коренные зубы

Промеры и индексы		<i>E. hipparionoides</i> , Ахалкалаки	<i>E. stenonis major</i> , Хопры (по Громовой)	<i>E. stenonis typicus</i> , Италия	<i>E. hydruntinus typicus</i> , Европа, (по Штелину и Громовой)	<i>E. quagga boehmi</i> (по Громовой)
Длина всего зубного ряда		~193	—	—	—	140—154
Длина ряда Р		98,5	—	—	—	69—82
Длина ряда М		ca. 95	95	—	—	72—73
Р <sub>2</sub>	Длина	35,7	—	—	27—30	26—29
	Ширина	16,9	—	—	13,5—14	13—15
Р <sub>3</sub>	Длина	32	—	24—34	25—26,5	22—24
	Ширина	18,1	—		14—16,5	15,5—16
Р <sub>4</sub>	Длина	30,2	32,5	24—34	25,5—26,5	21—23,5
	Ширина	19	21		14—15,5	16—17,5
М <sub>1</sub>	Длина	29,5	29,5	23—30,5	22—24	21—22
	Ширина	19	20	—	14	14—18,5
М <sub>2</sub>	Длина	28,8	29	23—32	23,5—25	20—22
	Ширина	17,7	19,5	—	13—14	14—17
М <sub>3</sub>	Длина	37	36,5	27—32	24,5—27,5	24—27
	Ширина	ca. 15	—	—	11—12	12—14,5
Зубной (молярно-премолярный) индекс (3:2)		95,4	—	82,7—90	—	89—104,3

Нижние коренные зубы (рис. 2). Двойная петля типа *stenonis*, с симметричными лопастями и глубокой и острой V-образной выемкой между ними. Наружная долинка на молярах глубоко входит в шейку двойной петли. Форма задней внутренней долинки своим вытянутым отогнутым вовнутрь передним концом напоминает ту же долинку у *Hipparion*. Особенно интересно то, что на всех постоянных коренных зубах, за исключением  $P_2$ , имеется хорошо развитый парастилид или гиппарионовая складка и относительно менее развитый, но все же отчетливо выраженный гипостилид (рис. 2). На некоторых молярах хорошо выражен также эктостилид, расположенный в наружной долинке (рис. 3). На  $M_3$  намечается раздвоение талонида.

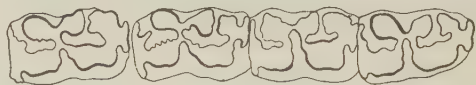


Рис. 2. Постоянные нижние коренные зубы ( $P_3$  —  $M_2$ ) *E. hipparionoides*

Нижние концы метаподий и астрагал не обнаруживают архаических черт, приближаясь по основным признакам (слабое развитие надсуставных бугров нижних отделов метаподий, значительное нависание гребней астрагала и др.) даже больше к современной лошади, чем к стеноновой или зюсенборнской лошади.

Совокупность таких особенностей, как весьма короткий протокон, наличие на постоянных нижнекоренных зубах добавочных элементов, особенно парастилида и эктостилида, резко отличает ахалкалакскую лошадь от всех известных нам представителей рода *Equus*.



Рис. 3.  $M_3$  *E. hipparionoides*. а — жевательная поверхность, б — наружная сторона

Среди этих особенностей самым примечательным является, конечно, наличие на постоянных нижних коренных зубах добавочных элементов, отсутствующих не только у представителей наиболее архаических форм *Equus*, но и у общепризнанных непосредственных предков этого рода — *Pliohippus* и *Plesippus*. Как у плиоценовой *Pliohippus*, так и у более поздней *Plesippus*, почти тождественной европейской *E. stenonis*, парастилид и гипостилид имеются только на молочных зубах, а эктостилид полностью отсутствует (<sup>2, 3</sup>). Все эти добавочные элементы часто встречаются лишь на молочных и постоянных нижних коренных зубах у гиппарионов (<sup>2, 3</sup>).

Эти особенности как бы сближают ахалкалакскую форму с гиппарионом, от которого она, однако, сильно отличается по ряду стеноновых и кабалоидных признаков (форма протокона и выемки двойной петли, слабоскладчатая эмаль верхних коренных зубов, а также слабое развитие надсуставных бугров на метаподиях и др.).

Весьма существенны также отличия от *Hippotigris* и *Asinus*, у которых дополнительные элементы развиты только на молочных нижнекоренных зубах (<sup>4-6</sup>).

Примечательно, что ахалкалакская нижнеплейстоценовая лошадь по ряду признаков (более короткий, чем у стеноновой лошади, протокон, присутствие на нижних постоянных коренных зубах парастилида и эктостилида и др.) примитивнее самого архаичного *Equus*, верхнеплиоценового *E. stenonis*, предполагаемого предка всех четвертичных и современных эквид Евразии (<sup>3</sup>). Поэтому трудно допустить, чтобы *E. hipparionoides* мог произойти от *E. stenonis*. Вместе с тем, едва ли может рассматриваться предком ахалкалакской лошади и гиппарион, с которым нашу форму сближает лишь наличие добавочных элементов на постоянных нижних коренных зубах. Нет сомнения, что *E. hipparionoides* занимает особое положение среди плейстоценовых представителей *Equus*, указывая на существование



в Закавказье какой-то особой ветви нижнечетвертичных лошадей, ведущее начало от неизвестных нам до сих пор форм, возможно близких к *E. stepposus*, но отличающихся от последней присутствием некоторых гиппарионовых черт.

Наличие такой архаической и своеобразной формы *Equus* в нижнем плейстоцене Грузии, вероятно, связано с консервативностью обстановки и некоторой зоогеографической обособленностью Закавказья в конце плистоцена и в начале плейстоцена.

Институт палеобиологии  
Академии наук ГрузССР

Поступило  
27 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. К. Векуа, ДАН, 127, № 1 (1959). <sup>2</sup> В. И. Громова, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 17, в. 2 (1949). <sup>3</sup> В. И. Громова, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, в. 20 (1949). <sup>4</sup> M. Boule, Bull. Soc. geol. France, 3, 27 (1899). <sup>5</sup> E. C. N. Van Hoepen, Paleont. Navars. Nasion. Mus. Bloemfontein, 2, pt. 3 (1932). <sup>6</sup> H. Stehlin, P. Grazziosi, Mem. Soc. Pal. Suisse, 16 (1935).

С. В. НУЖНОВ

## СТРОМАТОЛИТЫ ПОЗДНЕДОКЕМБРИЙСКИХ И КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНЫХ СКЛОНОВ АЛДАНСКОГО ЩИТА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 29 I 1960)

В течение 1957—1959 гг. автором были послонно отобраны и изучены в шлифовках и прозрачных ориентированных шлифах строматолиты из позднедокембрийских и кембрийских отложений восточных склонов Алданского щита (бассейн рр. Учур и Мая). При работе над материалом основное внимание уделялось столбчатым строматолитовым постройкам, которые характеризуются большой четкостью диагностических признаков и обладают, по данным И. К. Королюк, намечающейся изменчивостью во времени <sup>(1)</sup>.

В настоящее время можно достаточно определенно говорить о трех основных и ряде дополнительных признаков столбчатых строматолитов. К основным признакам относятся следующие: 1) характер выпуклости элементарных наслоений (плоские, пологовыпуклые, сферические, конические, бокаловидные и т. д.); 2) степень выпуклости элементарных наслоений (отношения величин размаха арок и высоты выпуклости элементарных наслоений); 3) характер боковых ограничений столбиков, образуемых краевыми частями элементарных наслоений.

В качестве дополнительных признаков рассматриваются: 1) наличие соединительных мостиков между элементарными наслоениями соседних столбиков; 2) относительная выраженность межстолбикового пространства; 3) относительная унаследованность выпуклостей элементарных наслоений; 4) число и характер слоев, образующих элементарные наслоения; 5) минерализация краевых частей элементарных наслоений, создающая иногда своеобразную «внутреннюю стенку» столбиков.

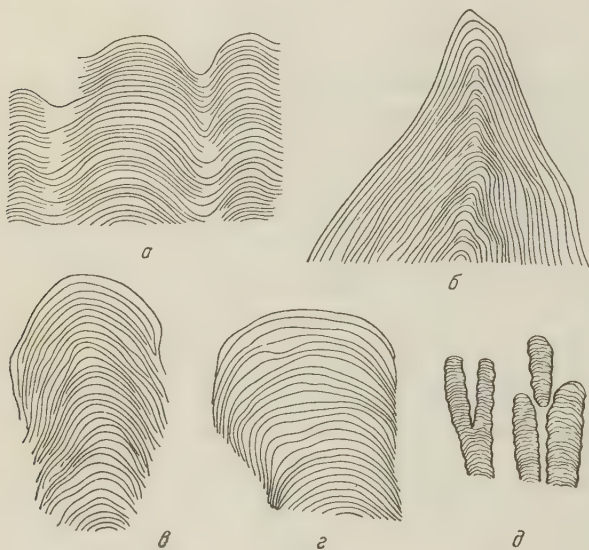
Из четырех серий (уянская, учурская, майская, уйская) позднего докембрия восточных склонов Алданского щита <sup>(2)</sup> две серии: учурская (гонамская и омахтинская свиты) и майская (эннинская, а также ципандинская и лахандинская свиты) — охарактеризованы строматолитовыми постройками. В бассейне верхнего течения р. Мая строматолиты характеризуют отложения среднего кембрия.

Строматолиты учурской серии представлены в основном слоистыми и, в меньшей степени, столбчатыми постройками. Столбчатые постройки сложены уплощенными и сферическими элементарными наслоениями, обладающими в основном незначительной степенью выпуклости. Боковое ограничение столбиков — мелкозазубренное, реже рваное, что является следствием отсутствия облекания и выстилания боковых поверхностей элементарными наслоениями. Очень широко распространены соединительные мостики между элементарными наслоениями соседних столбиков. Часто наблюдается окремнение краевых частей элементарных наслоений, создающее «внутреннюю стенку» построек. В породах гонамской свиты столбчатые строматолиты практически отсутствуют, но в вышележащей, омахтинской свите они развиты уже достаточно широко. Наиболее характерной формой этих построек является *Collenia omachtensis* sp. n.

## Collenia omachtensis sp. n.

Рис. 1 а

Колонии образованы правильными, иногда ветвящимися столбиками, имеют круглое поперечное сечение и сложены сферическими элементарными наслоениями с отношением высоты к размаху арок 1 : 3; 1 : 4. Краевые части элементарных наслоений часто обладают заметным выполаживанием крутизны выпуклости. Боковая поверхность столбиков — мелкозубчатая, осложненная



массой соединительных мостиков, провисающих между соседними столбиками. Размеры столбиков колеблются в широких пределах. Элементарные наслоения обычно двухслойные: с нижним слоем, сложенным среднезернистым светлым кальцитом, и верхним — сложенным микрозернистым кальцитом, затемненным глинистыми примесями.

Местонахождение — р. Учур, омахтинская свита.

В майской серии строматолиты известны из трех свит, причем постройки нижней, эннинской свиты не отличаются от строматолитов

Рис. 1. а—*Collenia omachtensis* sp. n.; б—*Conophyton lituus* Maslov.; в—*Collenia milconi* sp. n.; г—*Collenia kavalkani* sp. n.; д—*Collenia turtschanensis* sp. n.

учурской серии. Строматолиты верхних горизонтов майской серии (ципандинская и лахандинская свиты) представлены в основном столбчатыми постройками, которые сложены сферическими, чашечкообразными, коническими и иными по облику элементарными наслоениями, обладающими большей степенью выпуклости, чем элементарные наслоения строматолитов нижележащих отложений. Краевые части элементарных наслоений имеют весьма четкую тенденцию к облеканию боковых поверхностей столбиков, благодаря чему боковое ограничение столбиков имеет бахромчатый («лохматый») характер. Изредка наблюдаются интенсивно обызвествленные «внутренние стенки» построек. Наиболее характерными формами являются *Conophyton lituus* Maslov и *Collenia milconi* sp. n.

## *Conophyton lituus* Maslov

Рис. 1 б

Описывать здесь эту форму не представляется целесообразным, так как она была определена В. П. Масловым из докембрия бассейна р. Мая по материалам А. А. Леонтовича<sup>(2)</sup> и неоднократно описывалась в литературе.

## *Collenia milconi* sp. n.

Рис. 1 в

Колонии образованы несколько расширяющимися вверх ветвящимися столбиками, имеющими овальное или округлое поперечное сечение. Столбики сложены сферическими, иногда несколько неправильными, элементарными наслоениями, с размахом арок, превышающим высоту примерно



в 1,5 — 2 раза, а иногда и равным высоте. Краевые части элементарных наслоений, подходя к боковой поверхности столбика, свободно свешиваются вниз и образуют бахромчатое боковое ограничение. Межстолбиковое пространство выражено весьма четко и заполнено карбонатным осадком, в котором часто находятся обрывки элементарных наслоений строматолитов и псевдооолитовые карбонатные сгустки. Размеры столбиков не превышают следующих величин: ширина (у основания) 2—4 см; высота 6 — 12 см. Элементарные наслоения состоят из двух слоев: нижнего, сложенного среднезернистым карбонатным материалом, и верхнего, являющегося тонкой микрозернистой глинисто-известковой пленкой.

Местонахождение — р. Мая; лахандинская свита.

*Collenia kavalkani* sp. n.

Рис. 1 з

В верхних горизонтах лахандинской свиты в незначительном количестве появляются постройки, выделяемые как форма *Collenia kavalkani* sp. n., колонии которой образованы субцилиндрическими ветвящимися столбиками, с овальным, иногда округлым поперечным сечением. Элементарные наслоения, слагающие столбики, имеют неправильно-сферическую форму и плотно облегают друг друга. На боковых поверхностях столбика краевые части элементарных наслоений ориентированы вниз и довольно быстро выклиниваются, плотно прижимаясь к боковой поверхности нижележащего элементарного слоя. Боковая поверхность столбиков вследствие этого имеет гладкий характер. Межстолбиковые пространства выражены четко. Элементарные наслоения состоят из двух слоев: нижнего, сложенного среднезернистым кальцитом, и верхнего, обычно несколько меньшей мощности, сложенного тонкозернистым кальцитом с примесями глинистого материала. Внутри слоев элементарных наслоений имеются неправильно-округлой формы полости, выполненные крупными кристаллами белого кальцита. Средние размеры столбиков: ширина 3—5 см, высота 7—16 см.

Местонахождение — р. Мая; верхние горизонты лахандинской свиты.

*Collenia turtschanensis* sp. n.

Рис. 1 д

Строматолиты среднекембрийских отложений представлены в основном слоистыми и желваковыми постройками. Столбчатые постройки развиты в подчиненном количестве и характеризуются интенсивной выпуклостью элементарных наслоений и многослойным выстиланием краевыми частями этих наслоений боковых поверхностей столбиков. Характерной в этом отношении формой является *Collenia turtschanensis* sp. n. Колонии ее образованы тонкими (0,5—1,5 см), высокими, ветвящимися столбиками, обладающими округлым поперечным сечением. Столбики сложены интенсивно-выпуклыми бокаловидными элементарными наслоениями, имеющими мелко-волнистую поверхность. Краевые части элементарных наслоений плотно прижаты к боковым поверхностям столбиков и выстилают их, облекая несколько нижележащих наслоений. Боковые ограничения столбиков являются весьма четкими и образованы пачкой плотно сжатых друг с другом тонких мелковолнистых элементарных наслоений. Элементарные наслоения имеют двухслойное строение: нижний слой сложен тонкозернистым карбонатным материалом, верхний — тонкой пленочкой известковистой глины и развит только в сводовых частях наслоений.

Местонахождение — верхнее течение р. Мая; амгинский и майский ярусы среднего кембрия.

В итоге проведенных исследований устанавливается вполне определенная изменчивость строматолитовых построек во времени, что позволяет в пределах позднекембрийских и кембрийских отложений восточных склонов Алданского щита достаточно четко наметить выделение трех комплексов столбчатых строматолитовых построек, закономерно сменяющих друг друга

снизу вверх по разрезу. К первому комплексу, характеризующему нижнюю часть позднего докембрия, относятся строматолитовые постройки учурской серии и эннинской свиты майской серии. К второму комплексу, расположенному в верхних горизонтах средней части позднего докембрия, относятся строматолиты ципандинской и лахандинской свит майской серии. К третьему комплексу, приуроченному к кембрийским отложениям, относятся строматолиты амгинского и майского ярусов среднего кембрия. Выделенные комплексы не совсем точно совпадают с границами естественных стратиграфических подразделений (серий) и обладают в действительности более сложным, но не менее четким строением, чем это показано в данной работе. По имеющимся в настоящее время сведениям (материалы И. К. Королюк, М. А. Семихатова, Т. П. Ждановой и др.), рассматриваемые комплексы строматолитовых построек имеют стратиграфическое значение для отложений позднего докембрия не только восточных склонов Алданского щита, где это проверено на большом фактическом материале, но и более широких территорий Сибирской платформы.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. К. Королюк, Тр. межведомственного совещ. по стратиграфии Сибири, 1958.  
<sup>2</sup> В. П. Маслов, Проблемы палеонтологии, 2—3, М., 1937, стр. 249. <sup>3</sup> С. В. Нужнов, В. А. Ярмолук, Сов. геология, № 7, 21 (1959).

В. И. ВОЙТОВ, А. А. ЕГОРОВА и Н. И. ТАРАСОВ

**О СВЕЧЕНИИ КУЛЬТУР СВОБОДНОЖИВУЩЕЙ ЧЕРНОМОРСКОЙ  
БАКТЕРИИ *BACTERIUM ISSATCHENKOI* EGOROVA**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 18 II 1960)

Н. В. Морозова-Водяницкая (<sup>4</sup>), наблюдая в течение ряда лет на Черном море ночное свечение воды в зимние месяцы (декабрь и январь), предположила, что светящиеся бактерии могут развиваться на детрите в зоне донных макрофитов — преимущественно вблизи от берега и на малой глубине.

А. А. Егорова (<sup>1</sup>) показала, что среди выделенных ею в чистые культуры из воды Черного моря пептонных светящихся бактерий есть тепловодные и холодноводные; поэтому в зоне донных макрофитов можно ожидать почти круглогодичного свечения, особенно интенсивного у уреза воды, где в бурунах и в набегающей на берег воде особенно много детрита или, говоря, точнее, растительного и, отчасти, животного триптона. Н. В. Морозова-Водяницкая пишет также, что сильное бактериальное свечение возможно в местах, где перед этим происходило «цветение моря», т. е. в воде, обогащенной органическим веществом (<sup>5</sup>).

В этой связи представляло интерес получить спектрофотометрические характеристики прежде всего одной из наиболее холодноводных для Черного моря светящихся бактерий — *Bacterium Issatchenkoi* Egorova, поддерживаемой (<sup>2</sup>) непрерывно с 1922 г. в чистых жизнедеятельных культурах на рыбной вытяжке с 3% хлористого натрия и с добавкой аспарагина,  $K_2HPO_4$  и  $MgSO_4$ , в строго аэробных условиях. Температура инкубации 6—10°. Именно этот штамм многократно использовался как отечественными, так и зарубежными исследователями и применялся для демонстрации бактериального свечения в учебных целях.

Н. А. Красильников (<sup>3</sup>) относит *B. Issatchenkoi* к сборному роду *Photobacterium* Beijerinck (1889), характеризующемуся палочковидными клетками 2—3 × 0,6 м, одиночными или соединенными в пары, грам-отрицательными. У не разжижающей желатину *B. Issatchenkoi*, выделенной много лет назад, способность светиться сохранилась и ныне. Испускаемый исследованным штаммом *B. Issatchenkoi* свет (как это установлено нами путем повторных измерений на спектрографе ИСП-51 с выходным коллиматором ПС-381 с записью на фотобумагу) ограничен участком 420—600 м с максимумом около 475 м, т. е. лежащим в зеленой части спектра, близко к длине волны, оптимальной для ночного зрения человеческого глаза (см. также рис. 1, где существенно, что характер кривых и положение на них максимума за время наблюдения не изменились, хотя яркость свечения убывала быстро и последовательно). Фотометрирование люминесцентным фотометром ИФТ-51 (<sup>5</sup>) показало для почти равных по площади, но различных по очертаниям и возрасту колоний яркость от 0,0072 до 0,025 децимиллистильба (дмсб).

Принимая, что яркость спокойного моря без свечения при полной луне равняется 0,03 дмсб, при звездном безлунном небе 0,00003 дмсб, а при сплошных и плотных тучах только 0,000003 дмсб (<sup>5</sup>), можно предполагать, что свечение *B. Issatchenkoi* при ее развитии в природе на частицах органической взвеси — триптона, — хотя и менее обильное, чем в культурах, будет



различно у поверхности моря в безлунную ночь. Как известно, в толще морской воды, просто среди ее частиц, бактерий немного. «Бактериям свойственно стремление к твердым поверхностям, на которых адсорбируются питательные вещества»<sup>(5)</sup>. Такими поверхностями, едва ли не больше всего, могут служить именно мелкие, но изобильные частицы триптона. Много триптона скапливается нередко на стыке слоев воды с различной плотностью, на так называемом «ложном дне» или «жидком грунте»<sup>(5)</sup>.

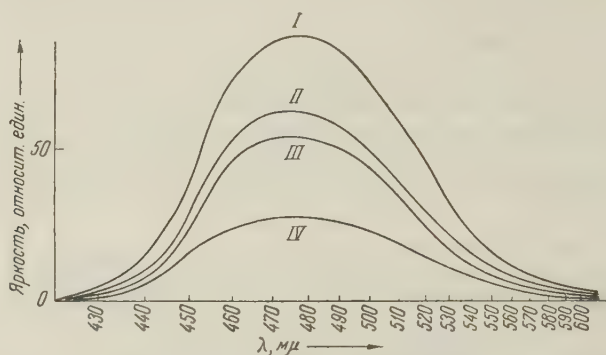


Рис. 1. Спектральные кривые свечения *B. Issatchenkoi*, полученные за промежутки в 50 час.: II — через 17 час. [после I; III — через 26 час.; IV — через 50 час.

Сопоставляя наши измерения с опубликованными<sup>(7,8)</sup> измерениями яркости свечения *Bacterium phosphoreum* на агаре, давшими гораздо большие величины (1—1,2 дмсб), и с показателями для взвеси *Bacillus phosphorescens* в сосуде 2,7 см толщиной (0,7—4,5 дмсб), получаем полную вероятность различности бактериального свечения по крайней мере в полосе прибора, после цветения моря<sup>(4)</sup> и на «жидком грунте» или на «ложном дне»<sup>(5)</sup> и в условиях лунной ночи (см. также<sup>(7)</sup>).

Целесообразно проверить высказанные соображения прямыми наблюдениями микробиологов и гидрооптиков на морях при соответствующей гидрологической и биологической обстановке<sup>(5)</sup>.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Егорова, Ztbl. Bakteriол., Abt. 2, **79** (1929). <sup>2</sup> А. А. Егорова, Л. В. Я р м о л ю к, Микробиология, в. 4 (1945). <sup>3</sup> Н. А. Краси ль н и к о в, Определитель бактерий и актиномицетов, М.—Л., 1949. <sup>4</sup> Н. В. Морозова-Водяницкая, Тр. Севастопольск. биол. станции АН СССР, **6**, 1948. <sup>5</sup> Н. И. Т а р а с о в, Свечение моря, М., 1956. <sup>6</sup> E. N. H a r v e y, Bioluminescence, N. Y., 1952. <sup>7</sup> E. N. H a r v e y et al., J. Cell. and Comp. Physiol., **50**, № 3, 149 (1957). <sup>8</sup> E. H. J o h n s o n (ed.), Luminescence of Biological Systems, Washington, 1955.

М. М. КОНСТАНТИНОВА и Э. Я. ГРАЕВСКИЙ

**ТКАНЕВАЯ ГИПОКСИЯ КАК МЕХАНИЗМ ПРОТИВОЛУЧЕВОГО  
ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АДРЕНАЛИНА, ГЕРОИНА И МОРФИНА**

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 II 1960)

Многочисленные вещества при профилактическом применении защищают в той или иной степени животный организм от повреждающего действия ионизирующего излучения. Среди существующих гипотез о механизме этого явления экспериментально обоснованным является лишь представление, связывающее защиту организмов с существенным недостатком кислорода в клетках и тканях организма<sup>(1)</sup>. Защитной эффективностью обладают аноксическая<sup>(2)</sup>, циркуляторная<sup>(3)</sup> и анемическая формы гипоксии<sup>(4,5)</sup>, тогда как гистотоксическая гипоксия не дает защиты от ионизирующей радиации<sup>(6)</sup>.

В качестве наиболее сильных противолучевых защитных веществ можно указать адреналин<sup>(7,8)</sup>, героин<sup>(9)</sup>, морфин<sup>(9,10,11)</sup>. Несомненный интерес представляют материалы, свидетельствующие о том, что некоторые из указанных нейротропных веществ оказывают не только общее, но и местное защитное действие<sup>(12)</sup>. Относительно механизма их противолучевого действия были высказаны различные предположения. Так, защитная эффективность адреналина связывалась с его вазоконстрикторным влиянием, в результате которого в некоторых системах организма создаются гипоксические условия<sup>(7,11)</sup>. В то же время защитные свойства адреналина объяснялись созданием измененного состояния организма с ослаблением восприятия лучевого раздражения<sup>(13)</sup>.

Противолучевая защита, оказываемая героином и морфином, является, по мнению ряда авторов<sup>(9,10)</sup>, следствием гипоксии, возникающей в результате их угнетающего влияния на деятельность дыхательного центра. Вместе с тем Н. Andrews и E. Liljegen<sup>(14)</sup>, на основании опытов с раздельным и комбинированным воздействием на мышей морфина и N-аллиломорфина, пришли к выводу, что пониженное потребление кислорода животными не определяет их жизнеспособности после облучения. Сделанный ими вывод не противоречит представлению, согласно которому защитный эффект, оказываемый данными веществами, обусловлен создаваемой гипоксией, поскольку уровень потребления кислорода не является абсолютным показателем его содержания в тканях организма.

В имеющихся материалах отсутствуют экспериментальные доказательства, говорящие о механизме действия адреналина, героина и морфина.

В настоящей работе сделана попытка подойти к выяснению этого вопроса. В связи с тем, что только «гипоксическое» представление о защитном механизме является хорошо обоснованным, казалось прежде всего необходимым выяснить, не связано ли защитное действие вышеуказанных нейротропных веществ с их способностью понижать напряжение кислорода в тканях. С этой целью было проведено параллельное изучение во времени влияния адреналина, героина и морфина на напряжение кислорода в некоторых тканях и их способность защищать животное от лучевого повреждения.

Опыты проводились на половозрелых белых мышах обоего пола в возрасте 18—12 недель, весом 18—23 г. Напряжение кислорода *in vivo* в ткани

определялось полярографическим методом <sup>(16)</sup>. Нами использовался «открытый тип» электрода, который был признан весьма удобным для регистрации быстрых колебаний напряжения  $O_2$  в тканях <sup>(8)</sup>. Электрод на всем своем протяжении, за исключением участка, погружавшегося в орган, был изолирован шеллаком. Активная поверхность составляла  $\approx 0,260 \text{ мм}^2$  ( $d = 25 \text{ м}$  и  $l = 3 \text{ мм}$ ). Для устранения движения электрода, которое могло бы влиять на величину измеряемого тока, он соединялся с прибором мягким и легкоподвижным проводом. В результате положение электрода в органе при смещении последнего не изменялось. Индифферентным электродом был хлор-серебряный электрод.

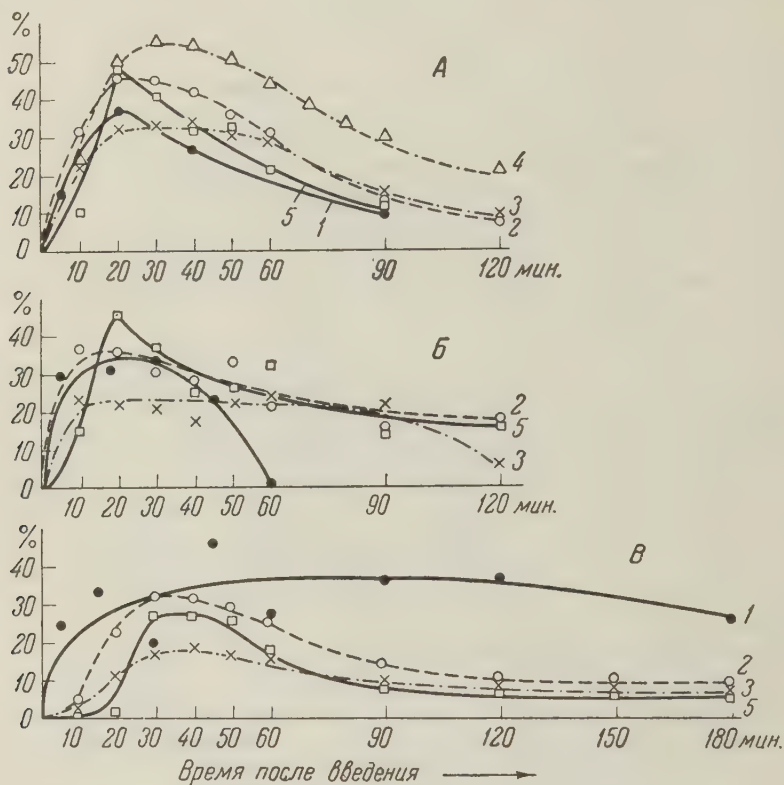


Рис. 1. Сопоставление влияния защитных веществ на напряжение  $O_2$  в тканях с выживаемостью животных, облученных в разные сроки после введения вещества. А — адреналин, Б — героин, В — морфин. 1 — выживаемость; 2 — уменьшение напряжения  $O_2$  в селезенке; 3 — то же в печени; 4 — то же в мышце; 5 — количество животных, у которых снижение напряжения кислорода превысило 50%

Напряжение кислорода определялось при 0,6 в, что обеспечивало регистрацию тока, связанного исключительно с уровнем кислорода в изучавшейся ткани <sup>(17, 18)</sup>. Поскольку данный метод не дает возможности определять абсолютное содержание  $O_2$ , величина зарегистрированного тока, изменявшаяся в результате введения веществ, выражалась в процентах от исходного уровня; прослеживалось изменение содержания кислорода в тканях (печень, селезенка и в некоторых случаях мышца) во времени после подкожного введения адреналина 0,1 мг, героина 3 мг, морфина 1,25 мг на животное в 0,5 мл дистиллированной воды.

Параллельно другие животные в разные сроки после введения одного из указанных веществ подвергались однократному общему кратковременному (2 мин.) воздействию  $\gamma$ -радиации  $Co^{60}$  в дозе 900 г,  $LD_{100/15}$  дню, мощность



дозы составляла 450 г/мин. Критерием защитной эффективности служила выживаемость животных за 30 дней.

В дальнейшем изменения радиочувствительности в зависимости от времени, прошедшего между введением протектора и облучением, сопоставлялись с изменениями напряжения кислорода в тканях в те же сроки после введения изучавшихся веществ.

Количество животных, использованное для полярографических измерений и в опытах с определением выживаемости, представлено в табл. 1.

Как видно из рис. 1 А, введение 0,1 мг адреналина вызывало у мышей отчетливое снижение напряжения кислорода в селезенке, печени и мышце. При этом максимальное падение приходилось на период от 20 до 40 мин.

после введения вещества. Этому же периоду соответствует и наибольший защитный эффект, оказываемый адреналином. В целом может быть отмечено хорошее совпадение «кислородных» кривых с кривой выживаемости.

Учитывая, что защитная эффективность гипоксии должна быть связана, в первую очередь, с наличием этого состояния в радиочувствительных органах, а также то обстоятельство, что падение кислорода меньше чем на 50%

от исходного уровня (наши предварительные данные) практически не оказывает противолучевой защиты, мы ввели дополнительный критерий. Этот критерий состоял в установлении числа животных, у которых напряжение  $O_2$  в тканях снижено более чем на 50%. Сопоставление кривой выживаемости облученных животных в зависимости от времени введения адреналина до облучения с кривой, отражающей процент животных с падением кислорода в селезенке более чем на 50% в те же сроки после введения этого вещества, показало, что сходство этих кривых очевидно.

Как следует из рассмотрения рис. 1 Б, и в случае героина кривая выживаемости соответствует в основном кривым изменения напряжения  $O_2$  в исследованных органах (особенно в селезенке) и кривой, представляющей процент животных со снижением кислорода в селезенке более чем на 50%.

Для морфина кривая выживаемости обнаруживает меньшее совпадение с «кислородными» кривыми (рис. 1 В). Однако и в этом случае период наибольшей противолучевой активности морфина в основном соответствует периоду вызываемого им наиболее сильного падения содержания кислорода в тканях.

Приведенные материалы показывают, что исследованные вещества обладают способностью значительно понижать уровень кислорода в тканях, и в частности в таком радиочувствительном и жизненно важном органе, как селезенка. При этом динамика уменьшения и последующего восстановления содержания кислорода в тканях, в общих чертах, во времени соответствует уменьшению и последующему увеличению смертности животных после облучения. Полученные результаты позволяют заключить, что противолучевой защитный эффект, оказываемый адреналином, героином и морфином, определяется их способностью создавать гипоксию в радиочувствительных и жизненно важных органах. Можно думать, что гипоксия в этих случаях вызывается в результате прессорного эффекта (адреналин) или угнетения дыхательного центра (морфин, героин).

В связи с противоречивыми данными о защитной эффективности солей синильной кислоты, создающих гистотоксическую гипоксию, представлялось интересным выяснить, как влияет на напряжение кислорода в тканях цианистый калий. Не обнаружив противолучевой защиты при введении мышам непосредственно перед облучением KCN (0,15 мг на животное), мы считали это связанным с тем, что цианистый калий должен не уменьшать, а увеличи-

Таблица 1

Защитное вещество	Определ. напряже- ния кислорода			Опреде- ление вы- живае- мости
	в селе- зенке	в печени	в мышце	
Адреналин	11	14	6	109
Героин	13	15	—	174
Морфин	11	12	—	357
Контроль	10	10	10	155

вать напряжение кислорода в тканях в результате снижения его утилизации в клетках (<sup>6</sup>). Однако проведенные нами полярографические определения влияния цианистого калия на содержание  $O_2$  в селезенке и печени показали, что он вызывает небольшое понижение уровня кислорода в исследованных тканях (рис. 2). Такое небольшое, не превышающее 25%, снижение кислорода, естественно, недостаточно для оказания защитного эффекта.

Существенно указать, что ряд сильных восстановителей: аскорбиновая кислота (40 мг), гипосульфит (60 мг), пирогаллол (5 мг) — при введении

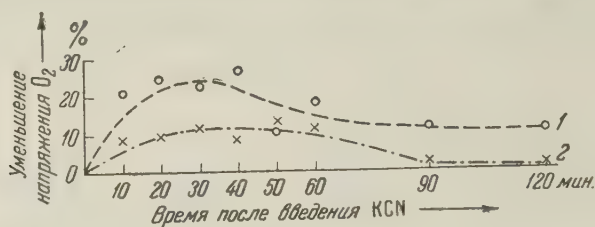


Рис. 2. Влияние цианистого калия на напряжение кислорода в селезенке (1) и в печени (2)

их мышам непосредственно перед облучением не обладают защитной эффективностью (<sup>9</sup>). Одновременно проведенный полярографический анализ показал, что эти вещества, даже в максимальных сублетальных дозах, не изменяют заметно содержания кислорода в тканях животного.

Таким образом, из ряда испытанных нами веществ только те из них, которые значительно снижали содержание  $O_2$  в тканях, обнаруживали в соответствующие сроки отчетливое противолучевое действие. При этом уменьшение напряжения кислорода в тканях организма может быть достигнуто, по-видимому, лишь путем воздействия через физиологические механизмы.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова

Поступило  
4 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. H. Dowdy, L. R. Bennett, S. M. Chastain, *Radiology*, **55**, №6, 879 (1950).
- <sup>2</sup> W. A. Rambach, H. L. Alt et al., *Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med.*, **86**, 1, 159 (1954).
- <sup>3</sup> J. C. Mottram, *Brit. J. Radiol.*, **8**, 85, 32 (1935).
- <sup>4</sup> J. C. Mottram, A. Eidinow, *Brit. J. Surg.*, **19**, 75, 481 (1932).
- <sup>5</sup> Э. Я. Граевский, М. М. Константинова, *ДАН*, **122**, № 3, 381 (1958).
- <sup>6</sup> Э. Я. Граевский, М. М. Константинова, *ДАН*, **114**, № 2, 289 (1957).
- <sup>7</sup> J. L. Gray, E. J. Moulden et al., *Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med.*, **79**, № 3, 384 (1952).
- <sup>8</sup> C. van der Meer, D. W. van Bekkum, *Intern. J. Radiat. Biol. and Related Stud. in Physics, Chemistry and Medicine*, **1**, № 1, 5 (1959).
- <sup>9</sup> Ф. Я. Граевский, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, М., 1955, стр. 34.
- <sup>10</sup> J. B. Kahn jr., *Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med.*, **78**, № 2, 486 (1951).
- <sup>11</sup> Э. Я. Граевский, Л. И. Корчак, *Тр. Инст. морфол. животных им. А. Н. Северцова АН СССР*, в. 24, 5 (1959).
- <sup>12</sup> Г. Б. Кублицкая, *Вестн. рентгенол. и радиол.*, **3**, 13 (1951).
- <sup>13</sup> Л. Ф. Семенов, Е. А. Прокудина, *Мед. радиол.*, **3**, 35 (1957).
- <sup>14</sup> H. L. Andrews, E. J. Liljegen, *Am. J. Phys.*, **183**, № 2, 322 (1955).
- <sup>15</sup> P. W. Davies, F. J. R. Brink, *Rev. Scient. Instrum.*, **13**, № 12, 524 (1942).
- <sup>16</sup> Я. Гейровский, *Техника полярографического исследования*, М., 1951.
- <sup>17</sup> M. Hugh, *Federat. Proc.*, **16**, № 3, 697 (1957).

Академик АН АрмССР Г. Х. БУНЯТЯН

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О РОЛИ ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

За последние годы значительный интерес вызвала гамма-аминомасляная кислота (ГАМК), которая в 1950 г. была обнаружена Робертсом с сотр. <sup>(1)</sup> и Авапара с сотр. <sup>(2)</sup> в мозгу млекопитающих в больших количествах. После того как Баземор с сотр. <sup>(3)</sup> и одновременно Хайаши с сотр. <sup>(4)</sup> обнаружили ГАМК в составе «фактора I» и установили ее ингибирующее действие на нервную активность, развернулись широкие исследования по изучению действия ГАМК. Имеются указания, что «фактор I» помимо ГАМК содержит и другие вещества, обладающие тормозящим эффектом, и что действия ГАМК и «фактора I» не всегда идентичны <sup>(5)</sup>. По данным Мак Леннана, ГАМК отсутствует в «факторе I», и, по его мнению, она является продуктом распада находящихся в нем других веществ <sup>(6)</sup>. Однако большинство исследователей считает ГАМК важным фактором в осуществлении тормозного процесса. Несмотря на многочисленные исследования, истинный механизм действия ГАМК на нервные процессы еще не выяснен. Особый интерес представляет действие ГАМК на структуру мембран нейронов и синапсов. Она вызывает реполяризацию (гиполяризацию) клеточной мембраны <sup>(7)</sup>, причем подобное действие на мембранный потенциал, как показали Коштойац и Кокина <sup>(8)</sup>, ГАМК и  $\beta$ -аланин проявляют и в отношении безнервных организмов — инфузорий.

Исследования, проводившиеся нами в течение ряда лет, показали, что гипогликемическое действие инсулина купируется, когда он применяется на фоне развитого коркового торможения, выработанного в результате угашения условно-инсулиновой гипогликемии <sup>(9-11)</sup>. Учитывая значение ГАМК в осуществлении тормозного процесса и его действие на мембранные структуры, а также принимая во внимание, что один из основных механизмов гипогликемического действия инсулина заключается в повышении проницаемости клеточной мембраны (особенно мышечной и жировой ткани) к глюкозе, мы задались целью изучить действие ГАМК на транспорт глюкозы в мышечную ткань. Исследования проводили на изолированной (С. Г. Мовсесян и Ю. М. Демин) интактной диафрагме крыс, которая <sup>(12,13)</sup> является более подходящим объектом для изучения проницаемости мышечной ткани к глюкозе. Диафрагму брали от крыс самцов весом 80—120 г. Инкубацию проводили в Krebs-рингеровском бикарбонатном буфере (рН 7,4—7,6) в анаэробных условиях (95% N + 5% CO<sub>2</sub>) при 37° в течение 1 часа <sup>(13)</sup>. Инкубационная среда составляла 10 мл, глюкозу добавляли из расчета 25 мг/мл и определяли ее по методу Сомоджи. ГАМК применяли в количестве от 0,5—50  $\gamma$ /мл, инсулин  $10^{-3}$  — 0,1 ед/мл (кристаллический цинк-инсулин активностью 24,6 ед/мг).

Ниже приведены данные о поглощении глюкозы интактной диафрагмой в анаэробных условиях под действием инсулина и ГАМК (в миллиграммах на 1 г свежей ткани, в скобках число опытов):

Контроль	6,37 $\pm$ 1,71 (11)	ГАМК 10 $\gamma$ /мл	21,40 $\pm$ 3,88 (13)
Инсулин 0,1 ед/мл	16,53 $\pm$ 3,78 (14)	Инсулин 0,1 ед/мл +	
		+ ГАМК 10 $\gamma$ /мл	28,1 $\pm$ 3,64 (11)

Полученные результаты показывают, что под действием инсулина на (0,1 ед/мл) поглощение глюкозы диафрагмой значительно повышается.



ГАМК в концентрации 10  $\gamma$ /мл сильнее инсулина повышает проникновение глюкозы в мышечную ткань; более значительное поглощение отмечается при наличии ГАМК и инсулина. В этом случае поглощение глюкозы мышцей по сравнению с контрольными данными повышается более чем в 4 раза.

Убедившись в том, что ГАМК в концентрации 10  $\gamma$ /мл сильнее, чем инсулин, повышает поглощение глюкозы мышечной тканью, мы поставили опыты с различными концентрациями ГАМК.

Поглощение глюкозы диафрагмой крыс в аэробных условиях под действием различных концентраций ГАМК оказалось следующим (в миллиграммах на 1 г свежей ткани, в скобках число опытов)

Контроль	8,92 $\pm$ 1,24 (10)	ГАМК 5 $\gamma$ /мл	22,7 $\pm$ 6,48 (6)
ГАМК 50 $\gamma$ /мл	4,9 $\pm$ 1,9 (3)	1 $\gamma$ /мл	19,15 $\pm$ 4,7 (10)
10 $\gamma$ /мл	17,85 $\pm$ 1,22 (4)	0,5 $\gamma$ /мл	12,63 $\pm$ 2,27 (6)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что действие ГАМК на проницаемость мышечной ткани к глюкозе не растет с ее количеством, наоборот, малые дозы в большинстве случаев оказываются более эффективными. Интересно отметить, что ГАМК в концентрации 1  $\gamma$ /мл проявляет почти такой же эффект, как и в случае ее концентрации 10  $\gamma$ /мл. Такое значительное действие столь низких концентраций ГАМК безусловно заслуживает большого внимания. При концентрации 0,5  $\gamma$ /мл ГАМК оказывает более слабый эффект, но все же в этом случае по сравнению с контрольными данными поглощение глюкозы заметно повышается. ГАМК в количестве 50  $\gamma$ /мл оказывает противоположное действие; по сравнению с контрольными данными она угнетает поглощение глюкозы мышечной тканью.

Учитывая, что инсулин проявляет свое действие в концентрации  $10^{-3}$  ед/мл (13) и что нормальная сыворотка животных и человека содержит в среднем  $10^{-4}$  единиц инсулина в 1 мл, мы поставили опыты с этой концентрацией инсулина и ГАМК 1 и 0,5  $\gamma$ /мл. Полученные результаты показали, что 1  $\gamma$  ГАМК значительно сильнее ускоряет проникновение глюкозы в мышечную ткань, а 0,5  $\gamma$  ГАМК оказывают почти такой же эффект, как и  $10^{-3}$  единиц инсулина.

В этих исследованиях количество глюкозы, поглощенной интактной диафрагмой, высчитывалось на вес одной диафрагмы. Этим объясняются более высокие величины поглощения глюкозы в наших опытах. Дальнейшие исследования, проведенные с изолированной диафрагмой и окружающей ее тканью, показали, что одна диафрагма в контрольных опытах в 4 раза больше поглощает глюкозы, чем окружающая ткань, а при добавке инсулина (0,1 ед/мл) и ГАМК (1  $\gamma$ /мл) — в 7 раз больше. Таким образом, в исследованиях с одной изолированной диафрагмой отмечалась та же закономерность, которая наблюдалась в опытах с интактной диафрагмой.

Одновременно в этой серии опытов нами определялось и количество гликогена (Р. Р. Нерсисян). Количество гликогена в диафрагме крыс в миллиграммах на 1 г свежей ткани (в скобках — число опытов) оказалось следующим:

Контроль	0,81 $\pm$ 0,44 (5)	ГАМК 10 $\gamma$ /мл	2,22 $\pm$ 0,45 (4)
Инсулин 0,1 ед/мл	2,12 $\pm$ 0,6 (5)	ГАМК 10 $\gamma$ /мл + + инсулин 0,1 ед/м	2,5 $\pm$ 0,05 (3)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что под действием инсулина и ГАМК содержание гликогена в мышечной ткани значительно возрастает. При этом нарастание количества гликогена в мышце при добавке ГАМК происходит в большей степени. Это совпадает с данными в отношении поглощения глюкозы из инкубационной среды. Значительное нарастание содержания гликогена в мышце происходит и при наличии ГАМК в концентрации 1  $\gamma$ /мл.

Гликоген в мышечной ткани определяли также гистохимическим путем. Оказалось, что накопление гликогена в мышечной ткани под действием

ГАМК (10  $\gamma$ /мл) происходит в большем количестве, чем под влиянием инсулина (0,1 ед/мл) (А. А. Галоян).

О повышенном поглощении глюкозы мышечной тканью под действием ГАМК свидетельствуют также результаты, полученные нами при введении ГАМК в бедренную артерию (А. С. Оганесян). Опыты ставили на собаках под нембуталовым наркозом. В течение введения ГАМК в артерию и через определенные промежутки после него брали кровь из бедренной артерии и вены на определение количества глюкозы. Оказалось, что артерио-венозная разница по глюкозе значительно повышается при введении в артерию ГАМК.

Значительный интерес представляло изучение действия ГАМК на проникновение глюкозы в мозг. С этой целью проводили исследования на собаках. Кровь на исследование брали из каротидной артерии, взятой в кожный лоскут, и наружной яремной вены, у которой перевязывали все ветви, кроме задне-лицевой вены, имеющей прямое сообщение с поперечным венозным синусом черепа. ГАМК вводили в каротидную артерию в количестве 2—2,5 мг (В. Б. Егиян). Полученные результаты показали, что при введении ГАМК поглощение мозгом глюкозы значительно повышается через 2 мин., затем восстанавливается обычный уровень захвата глюкозы мозгом. Такой быстрый и скоропроходящий эффект объясняется тем, что ГАМК, введенная в кровь, быстро распределяется в органах (кроме мозга) и в значительных количествах выделяется с мочой<sup>(14)</sup>.

В связи с полученными результатами мы задались целью выяснить также действие и  $\beta$ -аланина на поглощение глюкозы диафрагмой крыс. Опыты проводили в том же порядке. Полученные результаты показали, что  $\beta$ -аланин в концентрации 10 и 20  $\gamma$ /мл по сравнению с контролем почти вдвое подавляет поглощение глюкозы мышцей и накопление гликогена в мышечной ткани. Интересно отметить, что  $\beta$ -аланин ингибирует действие ГАМК, но на эффект инсулина он в сравнительно больших концентрациях не влияет. По всей вероятности, тормозящее действие  $\beta$ -аланина на эффект ГАМК обуславливается их конкурентными взаимоотношениями. Полученные нами некоторые данные говорят в пользу определенной связи между действием ГАМК и инсулина. Оказалось, что инсулин и, в особенности, ГАМК повышают содержание основного вещества — кислых мукополисахаридов соединительной ткани, обволакивающей мышечные волокна (А. А. Галоян). Кислые мукополисахариды определяли гистохимическим путем. Возможно, что изменение мукополисахаридов является одной из причин повышения проницаемости мышечной ткани для глюкозы. Однако для выяснения этих вопросов необходимы специальные исследования, которые нами начаты.

Полученные в настоящей работе результаты наряду с другими литературными данными свидетельствуют о том, что ГАМК имеет более широкое значение в животном организме, и ее функция не ограничивается в пределах центральной нервной системы как нейро-гумора.

Поступило  
26 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Roberts, S. Frankel, J. Biol. Chem., 187, 55 (1950). <sup>2</sup> J. Awaraga, A. J. Landua et al., J. Biol. Chem., 187, 35 (1950). <sup>3</sup> A. W. Bazemore, K. A. C. Elliott, E. Florey, Nature, 178, 1052 (1956); J. Neurochem., 1, 334 (1957). <sup>4</sup> T. Hayashi, K. Nagai, Abstr. Commun. XX Intern. Physiol. Congr., Brussels, 1956, p. 410. <sup>5</sup> H. McLennan, J. Physiol., 139, 79 (1957). <sup>6</sup> H. McLennan, Nature, 181, 1807 (1958). <sup>7</sup> S. W. Kuffler, C. Edwards, J. Neurophysiol., 21, 586 (1958). <sup>8</sup> X. С. Коштыяц, Н. Н. Кокина, ДАН, 127, 721 (1959). <sup>9</sup> Г. Х. Бунятян, Изв. АН АрмССР, биол. и сельскохозяйств. науки, 5, 17 (1952); 10, 43 (1957). <sup>10</sup> Г. Т. Адунц, В. Б. Егиян, А. С. Оганесян, Вopr. высш. нервн. деятельности, в. 1, 49 (1952). <sup>11</sup> Г. Х. Бунятян и др., Тез. докл. Всесоюзн. съезда физиол., биохим. и фармакол., М., 1955, стр. 94. <sup>12</sup> D. M. Kirpnic, C. F. Cori, J. Biol. Chem., 224, 681 (1957). <sup>13</sup> P. J. Randle, G. H. Smith, Biochem. J., 70, 501 (1958). <sup>14</sup> N. M. van Gelder, K. A. C. Elliott, J. Neurochem., 3, 134 (1958).

Л. А. ЗУЕВ и Ю. ЧУН-БЯО

# ОБМЕН ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТКАНЯХ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНОВ РАСТЕНИЙ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 9 II 1960)

На современном уровне изучения минерального питания растений все больше определяется необходимость исследования действия условий питания на взаимосвязь и взаимозависимость развития различных органов. В связи с этим большое значение приобретает изучение обмена веществ в тканях этих органов. В настоящем исследовании было проведено изучение обмена фосфорных соединений в различных органах молодых

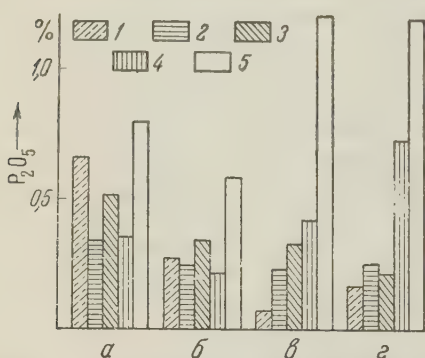


Рис. 1. Содержание фосфора в тканях колосьев (а), стеблей (б), листьев (в) и корней (г). 1 —  $P_{ДНК}$ ; 2 —  $P_{РНК}$ ; 3 —  $P_{Ф}$ ; 4 —  $P_{СФ}$ ; 5 —  $P_{НФ}$

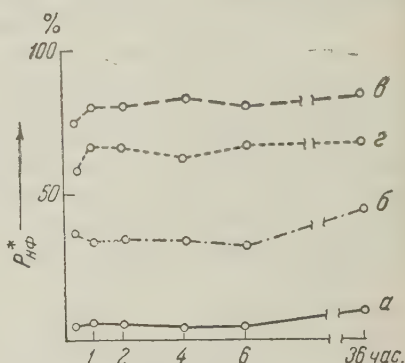


Рис. 2. Доля  $P_{НФ}^*$  в количестве всего поглощенного меченого фосфора в тканях. Обозначения те же, что на рис. 1

растений яровой пшеницы. Для изучения выделялись следующие ткани: корни — вся масса корней на 5 см ниже узла кушения; листья — листовые пластинки всех физиологически активных, зеленых листьев; стебли — одно междоузлие, находившееся в состоянии вытягивания, без листовых влагалищ; колосья — зачаточные колосья, находившиеся в начале вытягивания остей колосковых чешуек. Средний вес на одно растение составлял: корни 63 мг, листья 131 мг, стебли 100 мг, колосья 2,25 мг.

До 34-суточного возраста растения выращивались в водной культуре на несколько измененной смеси Прянишникова. Затем переносились на такую же по составу смесь, но содержащую радиоактивный изотоп фосфора ( $P^{32}$ ). С этой смеси растения снимались последовательно в следующие сроки:  $1/2$ ; 1; 2; 4; 6 и 36 час. В питательную смесь вносилось для первых пяти экспозиций около  $10 \mu\text{Ci } P^{32}$ , а для последней — около  $5 \mu\text{Ci } P^{32}$  на 1 мг  $P_2^{31}O_5$ . После фиксации парами кипящей воды и высушивания при  $60-70^\circ$  в растительной массе определялось содержание меченого фосфора ( $P^*$ ), а также суммарное содержание ( $P + P^*$ ) отдельно по следующим фракциям: фосфор неорганических фосфатов ( $P_{НФ}$ ), органических, растворимых в 5% трихлоруксусной кислоте (фракция сахаро-



фосфатов —  $P_{\text{сф}}$ ), фосфатидов ( $P_{\text{ф}}$ ), рибонуклеиновой кислоты ( $P_{\text{РНК}}$ ) и дезоксирибонуклеиновой кислоты ( $P_{\text{ДНК}}$ ).

Результаты определения суммарного содержания фосфора (рис. 1) показали, что анализируемые ткани более значительно различаются между собой по относительному содержанию  $P_{\text{ДНК}}$  и меньше всего по содержанию  $P_{\text{РНК}}$ . Ткани, характеризующиеся интенсивным ростом, отличаются более высоким содержанием  $P_{\text{ДНК}}$ , чем  $P_{\text{РНК}}$ . Особенно выделяются в этом отношении зачаточные колосья. Во всех анализируемых тканях фракция  $P_{\text{Нф}}$  по уровню содержания фосфора превосходит любую из других фракций. При этом в листьях и корнях — более значительно, чем в колосьях и стеблях. Наряду со сказанным необходимо отметить также повышенное содержание  $P_{\text{сф}}$  в корнях. Такая же картина наблюдалась нами ранее <sup>(1)</sup> при высоком уровне фосфатного питания растений пшеницы.

Наблюдение за динамикой распределения поглощаемого растениями меченого фосфора между неорганической и органическими формами (рис. 2) показало, что различия этого распределения у анализируемых тканей могут быть очень значительны. В листьях подавляющая часть меченого фосфора обнаруживается в форме  $P_{\text{Нф}}$ , в то время как в зачаточных колосьях на эту форму приходится меньше 10%.

Высокое содержание меченого фосфора в форме  $P_{\text{Нф}}$  в листьях можно рассматривать как результат того, что по проводящим путям в восходящем направлении фосфор передвигается преимущественно в форме  $P_{\text{Нф}}$ . Это согласуется с высоким содержанием  $P_{\text{Нф}}$  в пасоке <sup>(2)</sup>, а также с другими данными <sup>(3)</sup>. Казалось бы, что в корнях должно наблюдаться скопление неорганического меченого фосфора — если признать, что значительная часть поглощаемого фосфора может поступать в проводящую систему минуя участие в обмене в корнях <sup>(4)</sup>. Однако доля меченого фосфора в форме  $P_{\text{Нф}}$  в корнях ниже, чем в листьях. По-видимому, это связано со скоростью передвижения фосфора в надземные органы и весьма интенсивным синтезом соединений фракций  $P_{\text{сф}}$  в корнях. В рассматриваемом соотношении форм фосфора заслуживает внимания ход кривых, характеризующих соотношение их в листьях и корнях в начале опыта. Он показывает, что в начале фосфор несколько интенсивнее включается в органические формы, относительно накопления в неорганической форме.

Распределение поглощаемого фосфора внутри форм органических соединений (рис. 3) оказалось также резко различным в изучавшихся тканях. Если, например, в корнях подавляющая часть меченого фосфора обнаруживается в форме  $P_{\text{сф}}$ , то в зачаточных колосьях в этой форме меченый фосфор появляется только после 2-часовой экспозиции. Показанное на рис. 3, отдельно слева, распределение суммарного фосфора в какой-то степени демонстрирует различное пополнение фракций меченым фосфором, но более определенно это характеризуется удельными активностями (рис. 4). Целесообразно динамику распределения поглощаемого фосфора между фракциями органических соединений рассматривать параллельно

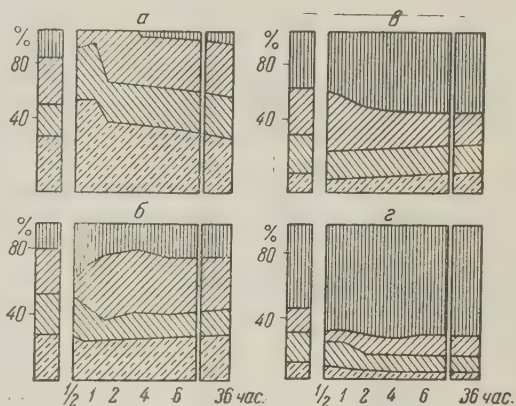


Рис. 3. Распределение поглощенного фосфора внутри фракций фосфорорганических соединений. Слева — распределение  $P + P^*$ . Обозначения те же, что на рис. 1

с удельными активностями. Это позволит видеть, что в корнях интенсивное накопление меченого фосфора в форме  $P_{CF}$  связано не только с тем, что ткани корней богаты этой формой фосфора, но и с более интенсивным пополнением этой фракции меченым фосфором. Второй особенностью корней является более интенсивное включение меченого фосфора в форму  $P_{РНК}$ , чем в форму  $P_{ДНК}$ . Ткани всех других органов характеризуются противоположной закономерностью. Из этого можно сделать вывод о на-

личии зависимости между интенсивностью синтеза соединений, входящих во фракцию  $P_{CF}$ , и интенсивностью обмена  $P_{РНК}$ .

В листьях меченый фосфор вначале поступает более интенсивно в фосфатиды. При получасовой экспозиции отмечается несколько повышенная удельная активность этой фракции. При последующих экспозициях доля меченого фосфора  $P_F$  в общем органическом меченом фосфоре постепенно понижается за счет увеличения доли фосфора сахарофосфатов. Такая закономерность позволяет сказать, что интенсивно синтезирующиеся в корнях соединения, входящие во фракцию  $P_{CF}$ , не доходят до листьев, хотя и способны передвигаться по растению<sup>(5)</sup>.

Листья более богаты  $P_{РНК}$ , чем  $P_{ДНК}$ , но более интенсивно на единицу суммарного фосфора включается меченого фосфора во фракцию  $P_{ДНК}$ . Здесь еще раз можно отметить тесную связь обмена  $P_{РНК}$  с гликолитическим процессом. Ослабление его в листьях на свету сопровождается усилением интенсивности включения меченого фосфора во фракцию  $P_{ДНК}$ .

В стеблях характер распределения меченого фосфора по фракциям органических соединений ближе к характеру распределения в колосьях. Это объясняется тем, что использовалась ткань растущего стебля. Вместе с этим стебли резко отличаются от колосьев интенсивным включением меченого фосфора во фракцию  $P_{CF}$ . При этом доля его в форме  $P_{CF}$  от всего включенного в органические

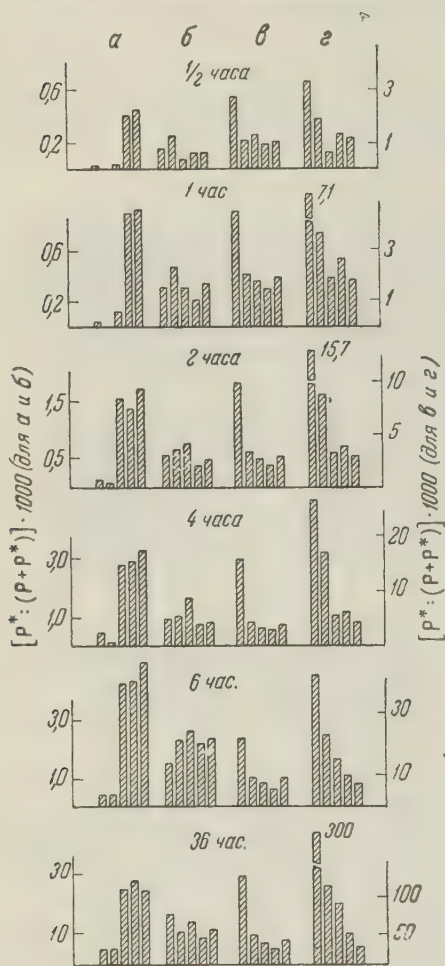


Рис. 4. Динамика удельных активностей. Внутри каждой группы столбиков справа налево:  $P_{ДНК}$ ;  $P_{РНК}$ ;  $P_F$ ;  $P_{CF}$ ;  $P_{NF}$ . Остальные обозначения те же, что на рис. 1

соединения меченого фосфора в процессе опыта несколько понижалась, что позволяет допустить возможность притока в стебель соединений фракции  $P_{CF}$ , синтезированных в корнях.

Зачаточные колосья значительно отличаются от всех рассмотренных тканей более интенсивным включением поглощаемого фосфора в нуклеиновые кислоты. Свыше 80% всего фосфора, поглощенного в течение 30 мин., обнаруживается в их составе. Большая часть приходится на  $P_{ДНК}$ . В процессе опыта наблюдается некоторое понижение доли фосфора в нуклеиновых кислотах относительно других форм, что может быть результатом перехода меченого фосфора в другие формы. Удельные актив-

ности фракций также показывают, что в колосьях вначале пополняются меченым фосфором главным образом нуклеиновые кислоты. Несмотря на относительно высокое суммарное содержание фосфора в других фракциях, пополнение их меченым фосфором незначительно. Только  $R_F$  вскорее сравнивается по степени пополнения с нуклеиновыми кислотами. Что же касается  $R_{SF}$  и  $R_{NF}$ , то их удельные активности были значительно ниже удельных активностей других фракций и после 36-часовой экспозиции.

Замедленное пополнение меченым фосфором фракций  $R_{NF}$  и  $R_{SF}$  поднимает чрезвычайно интересный вопрос о форме, в которой передвигается фосфор по ткани зачаточного колоса. Ни минеральные фосфаты, ни соединения, входящие во фракцию сахарофосфатов, нельзя признать такой формой. Это тем более убедительно, что относительное суммарное содержание фосфора в этих формах в зачаточных колосьях довольно высокое. Если бы они были исходными формами в фосфорном обмене, то в начале опыта именно они были бы богаты меченым фосфором. Полученные же экспериментальные данные позволяют сказать, что, по-видимому, цитоплазматические нуклеиновые кислоты в зачаточных колосьях являются первыми продуктами фосфорных соединений на пути усвоения ими фосфора и эти кислоты способны передвигаться по ткани зачаточных колосьев.

Рассмотренные экспериментальные данные позволяют считать, что в зачаточные колосья фосфор притекает в форме нуклеиновых кислот из ткани, питающей колосья.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Зуев, Ю. Чун-бяо, Вестн. Московск. ун-в., серия биол., № 2, 40 (1960).  
<sup>2</sup> Н. Г. Потапов, ДАН, 105, 529 (1955). <sup>3</sup> B. C. Loughman, R. S. Russel, J. Exp. Bot., 8, 23 (1957). <sup>4</sup> E. Epstein, Plant Physiol., 30, 529 (1955). <sup>5</sup> В. И. Мерепова, А. М. Кузнецов и др., Меченые атомы в исследованиях питания растений и применения удобрений, Изд. АН СССР, 1955, стр. 58.



Е. Д. КАЗАКОВ и И. А. САХАРОВА

# ИЗМЕНЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ ЭНДОСПЕРМА ПРИ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 21 III 1960)

Гидротермическая обработка, так называемое кондиционирование — важнейший способ подготовки пшеницы к помолу, — помимо изменений физических свойств зерна (прочности и пластичности его частей) вызывает в нем физико-химические и биохимические процессы — набухание, гидролитическое расщепление высокомолекулярных веществ, интенсификацию дыхания.

Количественное содержание золы в зерне, особенно в эндосперме, имеет большое практическое значение. По зольности муки оценивают ее качество и выход <sup>(1)</sup>.

Можно было думать, что структурные и химические изменения зерна при кондиционировании, естественно, не могут оставаться бесследными для распределения в теле зерновки минеральных веществ (зольности).

Таблица 1

Зольность и содержание клетчатки в эндосперме при разных вариантах кондиционирования (в процентах)

Варианты кондиционирования	Зольность эндосперма		Содерж. клетчатки
	предельн.	средн.	
Контроль	0,401—0,403	0,402	0,065
Вариант 1	0,356—0,361	0,358	0,056
» 2	0,362—0,373	0,367	0,065
» 3	0,380	0,380	0,064
» 4	0,337—0,354	0,345	0,058

Примечание. Приведены данные 3 определений.

Имелись указания на то, что кондиционирование сопровождается увеличением зольности эндосперма в результате перемещения зольных элементов из мест большей их концентрации (периферийных слоев) в эндосперм, содержащий наименьшее количество золы <sup>(2, 3)</sup>.

Однако это мнение не имеет экспериментального подтверждения.

В настоящей работе излагаются результаты экспериментального изучения содержания минеральных веществ в эндосперме при гидротермической обработке зерна пшеницы.

Изучалось зерно из Воронежской обл. урожая 1957 г., 4-го типа, выше средней крупности, влажностью 13,3%, со стекловидностью 81% и клейковиной I группы.

Гидротермическая обработка (кондиционирование) производилась по четырем вариантам: 1) холодное кондиционирование — увлажнение зерна до 16% с последующей отлежкой 24 часа; 2) холодное кондиционирование — увлажнение зерна до 16%, отлежка 12 час.; 3) горячее кондиционирование — увлажнение до 16%, затем прогревание при температуре 50° в течение 45 мин.; 4) горячее кондиционирование — увлажнение до 16%, затем прогревание при температуре 45° в течение 45 мин. Контролем служило необработанное зерно.

Эндосперм выделялся вручную с последующей проверкой по структурным признакам в микроскопе с увеличением 24×. Одновременно отдельные зерна, взятые без выбора, расчленялись на три части: зародышевую, срединную и верхушечную.

В средних навесках эндосперма и отдельных частях зерна определялась зольность сжиганием в муфельной печи без ускорителя до постоянного веса. В эндосперме, кроме того, определялось содержание клетчатки методом Кюршнера — Ганака.

Данные о зольности и содержании клетчатки в эндосперме приведены в табл. 1.

Для исключения предположения, что снижение зольности эндосперма при кондиционировании есть результат более тщательной очистки его от высокозольных оболочечных частиц по сравнению с контрольным образцом, приводятся результаты анализа по содержанию клетчатки. Содержание клетчатки —

Таблица 2

Процентное соотношение разных частей зерновки

Варианты кондиционирования	Зародышевая часть		Срединная часть		Верхушечная часть	
	предельн.	средн.	предельн.	средн.	предельн.	средн.
Контроль	22,8—35,2	28,8	32,6—45,8	38,8	29,3—35,0	32,4
Вариант 1	24,5—33,3	28,0	35,5—41,0	39,0	27,0—36,8	33,0
» 2	21,8—28,4	24,9	32,2—43,5	38,3	33,6—39,6	36,8
» 3	21,0—31,2	25,7	32,2—44,0	38,3	31,2—38,8	36,0
» 4	19,8—28,7	24,8	37,3—41,7	39,3	33,7—42,4	35,9

показатель, чутко реагирующий на ничтожную примесь периферийных слоев зерна — убеждает, что все исследованные навески эндосперма свободны от примесей оболочек. Отмечающиеся расхождения в содержании клетчатки в эндосперме из образцов зерна, подвергшихся кондиционированию по разным вариантам, лежат в границах точности метода (0,01 %).

Данные табл. 1 показывают намечающуюся тенденцию снижения зольности эндосперма в результате гидротермической обработки зерна.

Более полное представление об изменении содержания золы в эндосперме может быть получено при сопоставлении зольности в различных частях зерна.

Табл. 2 содержит данные о количественном соотношении (в процентах), а табл. 3 — зольность (в процентах) трех частей зерна (зародышевая, средняя и верхушечная) при разных вариантах кондиционирования. В табл. 2 и 3 средние данные получены из результатов 15 определений. Обе таблицы показывают заметное возрастание зольности зародышевой части зерна, подвергнувшегося гидротермической обработке.

Совокупность показателей изменения зольности различных частей зерна (табл. 1—3) дает основание прийти к выводу, что гидротермическая обработка пшеницы ведет к уменьшению зольности эндосперма и одновременно к ее возрастанию в зародышевой части зерновки.

Наблюдаемое явление перемещения части минеральных веществ из эндосперма в зону зародыша можно понять исходя из биологической сущности зерна, а также при анализе теплофизических процессов в зерне при кондиционировании.

Фракция зерна с коллоидными свойствами (и прежде всего белки), в большей своей массе сосредоточенная в эндосперме, впитывая влагу, набухает, выделяя большое количество тепла. Глубинное продуцирование тепла образует температурный градиент. Создаются условия для термовлагопроводности<sup>(4)</sup>: влага, а с ней и растворимые вещества перемещаются. В замкнутом, плотно упакованном теле с наиболее набухшими, периферийными слоями, каким является зерновка пшеницы<sup>(5)</sup>,двигающийся поток раствора имеет только один участок, способный его принять,— наиболее водопроницаемая часть зерновки — зародыш. Возможность перемещения тепла и массы (воды и водорастворимых веществ) в область зародыша за

Зольность частей зерновки при разных\* вариантах кондиционирования (в процентах)

Варианты кондиционирования	Зольность зерна в целом	Зародышевая часть		Средняя часть		Верхушечная часть	
		предельн.	средн.	предельн.	средн.	предельн.	средн.
Контроль	1,83	2,33—2,46	2,39	1,47—1,54	1,51	1,66—1,80	1,70
Вариант 1	1,86	2,36—2,57	2,45	1,48—1,56	1,53	1,70—1,81	1,74
» 2	1,88	2,52—2,62	2,56	1,47—1,58	1,52	1,66—1,78	1,70
» 3	1,83	2,40—2,57	2,50	1,45—1,52	1,50	1,68—1,75	1,71
» 4	1,83	2,49—2,60	2,55	1,46—1,54	1,50	1,62—1,75	1,69

счет теплоты набухания коллоидного содержимого семени пшеницы был показана Г. А. Максимовым<sup>(6)</sup>.

Тепло- и массообмен характерен и для горячего кондиционирования с той разницей, что температура центральных слоев, тоже более высокая по сравнению с наружными, будет складываться из подведенного тепла и теплового эффекта набухания. Механизм образования температурного градиента и явления термовлагопроводности в этом случае будет несколько иным, поскольку скорость проникновения влаги в зерно при повышении температуры возрастает в несколько раз<sup>(7)</sup>.

Условия перемещения минеральных веществ в зерне при кондиционировании нельзя рассматривать как результат проявления одних теплофизических закономерностей. Особенно большую роль играет биологическая специфика зерна: интенсификация процесса дыхания зерна при его увлажнении<sup>(8)</sup> — процесса экзотермического, гидролитического расщепления под влиянием активизировавшихся ферментов и т. п. Проснувшийся в результате увлажнения и повышения температуры зародыш усиленно всасывает влагу, а значит, и растворенные в ней вещества. Эти вещества расходуются на физиологические процессы обмена и внутренней перестройки тканей зародыша вступившего в фазу эмбрионального пробуждения. Повышающаяся жизнедеятельность зародыша при гидротермической обработке играет наиболее существенную роль в переносе массы (влаги и растворенных веществ) из эндосперма в зону зародыша, чему способствует теплофизический процесс — термическая массопроводность.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при гидротермической обработке зерна пшеницы происходит частичный переход минеральных веществ из эндосперма в зону зародыша под влиянием интенсификации биохимических процессов и термической массопроводности.

Московский технологический институт  
пищевой промышленности

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Кротович, Биохимия зерна и хлеба, М., 1958. <sup>2</sup> А. Грищенко, Сборн. научно-иссл. работ Азово-Черноморск. мук.-зерн. научно-иссл. инст., 3, Ростов-на-Дону, 1936. <sup>3</sup> Н. Проскуряков, С. Темерин, Тр. Всесоюзн. научно-иссл. инст. зерна, в. 12, 32 (1933). <sup>4</sup> А. В. Лыков, Явления переноса в капиллярно-пористых телах, М., 1954. <sup>5</sup> Е. Д. Казаков, И. А. Сахарова, Изв. высш. уч. зав., пищ. технол., № 3, 9 (1958). <sup>6</sup> Г. А. Максимов, Физиол. раст., 2, № 1, 81 (1955). <sup>7</sup> J. D. Campbell, C. R. Jones, Cereal Chemistry, 32, № 2, 132 (1955). <sup>8</sup> В. Л. Кротович, Физиолого-биохимические основы хранения зерна, М., 1945.



И. И. САПЕЖИНСКИЙ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ РАДИОЗАЩИТНЫХ ВЕЩЕСТВ

В работе (1) было показано, что воздействие  $\gamma$ -излучения на белок, РНК и ДНК приводит к возникновению метастабильных (бирадикальных) состояний, аналогичных тем, которые наблюдаются при фотовозбуждении этих важнейших химических компонентов клеток.

Изучение энергетических уровней метастабильных состояний может дать представление о путях миграции энергии и о наиболее уязвимых местах в сложных биологических структурах, а также указать возможные пути рационального изыскания радиозащитных веществ. В силу тождественности метастабильных состояний при гамма- и фотовозбуждении в данной работе изучались спектры фотофлуоресценции веществ (при температуре жидкого азота, т. е. при 77° K). Были воспроизведены опыты с белком, РНК и ДНК, а также получены спектры гомогенатов некоторых органов мышей и спектры фотофлуоресценции ряда радиозащитных средств.

На рис. 1 сопоставлены спектры 1% раствора яичного альбумина (1), 0,01% раствора дрожжевой РНК (2) и 0,01% раствора ДНК из тимуса теленка (3). На спектре белка можно видеть несколько максимумов и перегибов, соответствующих  $\lambda$  420, 440, 470 и 495 м $\mu$ . Спектр РНК имеет максимум при 470 м $\mu$ , ДНК — при 495 м $\mu$ . Спектры флуоресценции гомогенатов печени и селезенки мышей имеют такую же структуру, что и спектр белка (яичного альбумина).

Совпадение триплетных уровней РНК и ДНК с двумя триплетными уровнями белка и гомогенатов печени и селезенки имеет, по-видимому, принципиальное значение. Это говорит прежде всего о том, что вероятность взаимных переходов энергии с белка на нуклеиновые кислоты весьма высока. Триплетный уровень ДНК имеет энергию около 2,5 эв и является в этой системе наиболее низким. По всей вероятности, именно этим обстоятельством и обуславливается преимущественное поражение ДНК при воздействии радиации, поскольку энергия может мигрировать к ДНК от других химических компонентов клетки.

По аналогичной методике нами были сняты спектры фотофлуоресценции 0,1% водных растворов ряда веществ, которые, по литературным данным, обладают радиозащитными свойствами. Кроме того были получены спектры фотофлуоресценции двух сильных ингибиторов свободнорадикальных реакций — пропилгаллата и изопропилгаллата, которые по нашему мнению

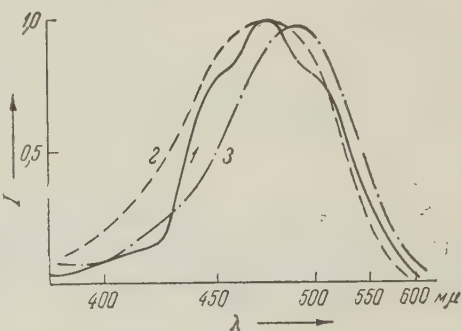


Рис. 1. Взаимное расположение спектров флуоресценции белка (1), РНК (2) и ДНК (3)

представляют интерес для радиобиологии, как вещества, взаимодействующие с радикалами в биологических системах <sup>(2)</sup>. Полученные данные сопоставлены в табл. 1.

Из таблицы видно близкое совпадение длин волн, соответствующих максимумам флуоресценции для ДНК, радиозащитных средств, а также

Таблица 1

Вещество	$\lambda_{\text{макс}}$ , мμ	Вещество	$\lambda_{\text{макс}}$ , мμ
Белок	420, 440, 470, 495	Гистамин <chem>N1=CN=CN=C1CCN</chem> <sup>(5)</sup>	495
РНК	470	Эпинин <chem>Oc1ccc(CCN)cc1O</chem> <sup>(5)</sup>	490
ДНК	495	Пропилгаллат <chem>Oc1ccc(C(=O)OCC)cc1O</chem>	495
β-Меркаптоэтиламин <chem>NCSCCN</chem> <sup>(4)</sup>	510	Изопропилгаллат <chem>Oc1ccc(C(=O)OCC(C)C)cc1O</chem>	493
β-Аминоэтиллизотиуроний <chem>NC(=N)CSCCN</chem> <sup>(6)</sup>	505		
Триптамин <chem>NC(C1=CC=C2C(=C1)C(=CN2)C3=CC=CC=C34)CCN</chem> <sup>(4)</sup>	505		
Серотонин <chem>NC(C1=CC=C2C(=C1)C(=CN2)C3=CC=CC=C34)O</chem> <sup>(5)</sup>	497		

пропиловых эфиров галловой кислоты. Представляется весьма вероятным переход энергии с триплетного уровня ДНК на триплетные энергетические уровни защитных веществ, вследствие чего поражение ДНК должно существенно уменьшаться. При этом молекула защитного вещества переходит с основного синглетного уровня на триплетный <sup>(3)</sup>.

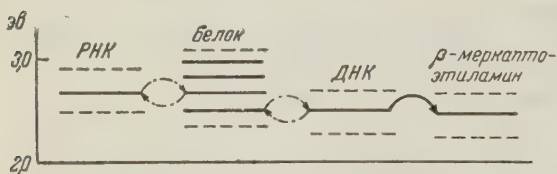


Рис. 2. Энергетические уровни метастабильных состояний белка, РНК, ДНК и защитного вещества (β-меркаптоэтиламин). Сплошная стрелка показывает главное направление миграции энергии. Пунктирными стрелками обозначены возможные взаимные переходы энергии между компонентами биологических структур

Взаимное соотношение энергетических уровней белка, РНК, ДНК и защитного вещества (β-меркаптоэтиламин) схематически представлено на рис. 2.

Изучение триплетных уровней радиозащитных веществ дает характеристику энергетического соответствия этих веществ и химических компонен-

тов биологических структур. Естественно, что наличие энергетического соответствия не может являться исчерпывающим критерием эффективности радиозащитных средств. Необходимо еще учитывать ряд других свойств, в частности способность этих веществ образовывать с биоструктурами водородные связи. Механизм защитного действия ингибиторов свободнорадикальных реакций (пропилгаллата и изопропилгаллата) требует дальнейшего изучения. Наиболее естественно представить себе этот механизм в виде взаимодействия свободных валентностей бирадикала с ингибиторами, вследствие

то образуются малоактивные радикалы ингибитора. Предварительные опыты показывают, что введение в раствор белка пропилгаллата и изопропилгаллата существенно уменьшает время жизни  $\tau$  метастабильных состояний; отчетливо наблюдается тушение фотофосфоресценции белка, причем  $\tau$  уменьшается в 1,5 — 2 раза.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
16 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Сапежинский, Н. М. Эмануэль, ДАН, **131**, № 5, 1168 (1960).  
Н. М. Эмануэль, Т. Э. Липатова, ДАН, **130**, № 1, 221 (1960). <sup>2</sup> А. Н. Те-  
ренин, В. Л. Ермолаев, УФН, **58**, в. 1, 59 (1956). <sup>3</sup> Z. Bacc, A. Herve,  
weiz. med. Wschr., **40**, 1018 (1952). <sup>4</sup> Z. Bacc, Acta Radiologica, **41**, 1 (1954).  
Н. Langendorf, Strahlenther., **102**, 1, 58 (1957)

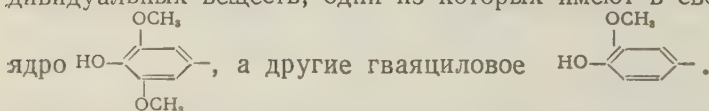


А. Н. ШИВРИНА, Е. В. ЛОВЯГИНА и Е. Г. ПЛАТОНОВА  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБОНИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ,  
ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ПИГМЕНТНОГО КОМПЛЕКСА  
ГРИБА ЧАГА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 II 1969)

В предыдущих работах (<sup>1-3</sup>) было показано, что физиологическое действие препаратов чаги, получаемых из древоразрушающего гриба чага *Inonotus obliquus* (Pers.) Pil. f. *sterilis* (van) (Bond.), в значительной мере обусловлено наличием в нем водорастворимого темноокрашенного комплекса. Этот пигментный комплекс, как было установлено нами (<sup>4,5</sup>), относится к высокомолекулярным соединениям типа гуминовых кислот и может быть характеризован по продуктам его гидролиза. Применяв гидролиз соляной кислотой под давлением, мы смогли получить в продуктах расщепления пигментного комплекса ряд эфирорастворимых ароматических соединений. После разделения на колонке силикагеля некоторые из этих соединений были выделены в кристаллическом виде и идентифицированы (<sup>4</sup>). Часть соединений, дававшая интенсивную, типичную для лигнина, реакцию с солянокислым флороглюцином, осталась неидентифицированной. Эти соединения, составляющие примерно 30% от эфирорастворимых продуктов гидролиза, имели в своем составе карбонильную группу, присутствие которой было установлено реакциями с 2,4-динитрофенилгидразином, семикарбазидом и гидроксил-амином.

При дополнительном изучении карбонильной фракции химическим и хроматографическим путем оказалось, что она состоит из нескольких индивидуальных веществ, одни из которых имеют в своей основе сиреневое



Одно из веществ, содержащееся в карбонильной фракции в наибольшем количестве, удалось выделить в кристаллическом виде. Кристаллы выделенного вещества имели желтый цвет и форму иголок. Т. пл. 70 — 72°, элементарный состав С 54,41%; Н 5,84%; OCH<sub>3</sub> 25,8%.

При воздействии щелочи на раствор кристаллов, даже на холоду, они легко разлагались, образуя ряд окисленных темноокрашенных продуктов и сиреневую кислоту.

Хлороформенный раствор кристаллов легко присоединял бром; бромирование происходило в отсутствие катализатора, на холоду, без выделения бромистого водорода, что указывает на присутствие в соединении неперекрещенной связи в боковой цепи.

По литературным данным (<sup>6,7</sup>), типичную для лигнина реакцию с солянокислым флороглюцином дают лишь кониферилловый и синаповый альдегиды или их метиловые эфиры. Исследуемое нами соединение имело в своем составе сиреневое ядро и, следовательно, могло быть производным синапового альдегида. Для более полной характеристики и идентификации выделен

этого вещества мы произвели исследование спектров его поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой области, а также в видимой части спектра.

Инфракрасный спектр снимался на спектрографе ИКС-12 с призмой  $\text{CaF}_2$  в диапазоне длин волн от 2,5 до 12,5  $\mu$ . Растворитель — хлороформ, концентрация вещества 2,79%. Ультрафиолетовый спектр снимался на спектрографе СФ-4, в диапазоне длин волн от 200 до 400  $\mu$ . Растворитель — этанол, исходная концентрация вещества 0,199%.

Спектрограмма исследуемого вещества, снятая в инфракрасной области спектра, имеет вид кривой со многими резко очерченными максимумами (рис. 1).

При расшифровке спектрограммы мы использовали монографии Чулаковского<sup>(8)</sup> и Беллами<sup>(9)</sup>, работы Блэк с сотр.<sup>(7)</sup>, Смита<sup>(10)</sup>, Юрда<sup>(11)</sup> и др.<sup>(12-14)</sup>.

На представленной кривой область поглощения в районе  $1800\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена наличием в соединении эфирной связи. Максимумы

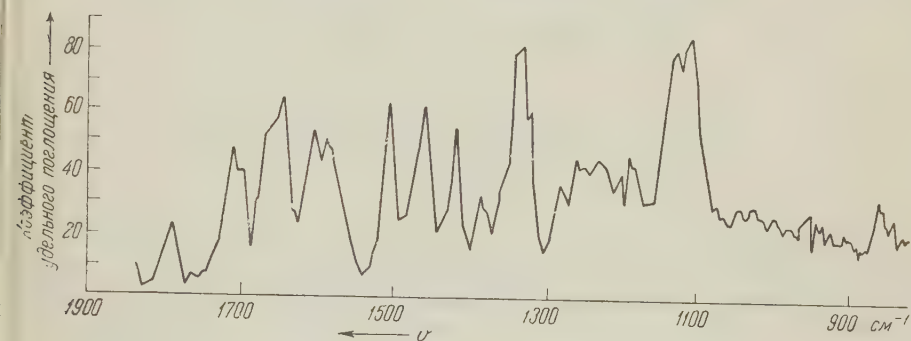


Рис. 1. Спектр поглощения вещества в инфракрасной области ( $\nu$  — волновые числа)

поглощения на  $1768$  и  $1694\text{ см}^{-1}$  вызваны валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  в кетонной или альдегидной группировке. Пики в области спектра на  $1614$  и  $1589\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям бензольного ядра. Максимумы на  $1650$  и  $1668\text{ см}^{-1}$  могут указывать на наличие двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в боковой цепи. Валентными колебаниями замещенного ароматического ядра с боковым алифатическим замещением обусловлен также и максимум на  $1511\text{ см}^{-1}$ . Пики в области  $1460$  и  $1423\text{ см}^{-1}$  вызваны колебаниями групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . Интенсивное поглощение в области спектра на  $1228$  и  $1194\text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие кислородных связей  $\text{C}-\text{O}-$ , в которых кислород непосредственно связан с углеродом ароматического ядра, например в гидроксильной группе фенолов.

Максимумы на  $1139$  и  $1115\text{ см}^{-1}$ , возможно, обусловлены валентными колебаниями группы  $\text{OH}$  в кислотной группировке.

Сравнивая полученные данные с данными Блэк с сотр.<sup>(7)</sup>, Смита<sup>(10)</sup>, Германа<sup>(12)</sup>, Юрда<sup>(11)</sup> и других авторов, исследовавших спектры поглощения некоторых природных соединений в связи с участием их в образовании лигнина, можно заметить, что некоторые из них имеют характеристические частоты, весьма близкие к таковым исследуемого вещества. В особенности близкие максимумы имеет и.к. спектр синапового альдегида; здесь мы имеем почти полное совпадение максимумов поглощения на частотах, вызванных колебаниями бензольного ядра, боковой непредельной связи, наличием кетонной группировки и гидроксила, связанного с кольцом.

Близость нашего соединения к соединениям пропил-фенольного ряда подтверждается также сравнением спектров его поглощения в ультрафиолетовой области со спектрами уже известных веществ (рис. 2).

Исследуемое нами вещество имеет два четко выраженных максимума 238 и 326 мμ. По литературным данным (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>), близкие максимумы имеет метиловый эфир *n*-кумаровой кислоты с максимумами на 228 и 313 мμ и этиловый эфир кофейной кислоты с максимумами на 240 и 328 мμ. Но поскольку исследуемое нами соединение имеет в своей основе сиреневое ядро, оно может

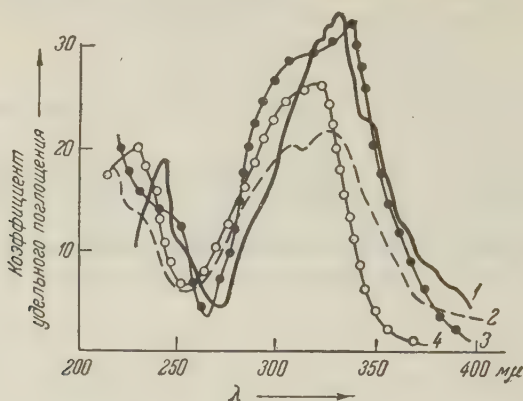


Рис. 2. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области. 1 — исследуемое вещество, 2 — феруловая кислота, 3 — кофейная кислота, 4 — *n*-кумаровая кислота

быть производным синапового альдегида. Ввиду того, что кристаллы имели желтую окраску, мы сняли их спектры поглощения в видимой области. Спектр поглощения этанольного раствора кристаллов снимался с набором светофильтров в области от 400 до 760 мμ, спектрограмма имеет вид плавной, понижающейся кривой с максимумом поглощения в области 410—420 мμ и снижением до нуля в области 600—610 мμ.

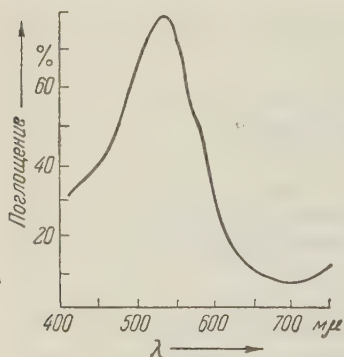


Рис. 3. Спектр поглощения флороглюцинового производного исследуемого вещества

Как уже упоминалось нами, исследуемое вещество дает реакцию с солянокислым флороглюцином, подобную древесине березы, поэтому были сняты также спектры поглощения и флороглюцинового производного кристаллов (рис. 3). Как видно из прилагаемой кривой, флороглюциновое производное исследуемого вещества имеет ясно выраженный максимум в области 530 мμ, а по данным Адлера и др. (<sup>6</sup>) — окрашенное производное флороглюцина с гадролом имеет максимум поглощения при 548 мμ. Из литературы известно, что специфическая для лигнина реакция с солянокислым флороглюцином (интенсивное пур-

пурно-красное окрашивание) обуславливается присутствием в древесине дерева свободных кониферил- или синапин-альдегидных группировок, а также их метиловых эфиров (<sup>6</sup>). Поскольку выделенное вещество дает интенсивную реакцию с солянокислым флороглюцином, с близким максимумом поглощения, то это обстоятельство может служить еще одним доказательством того, что эти кристаллы являются производным синапового альдегида.

Суммируя данные, полученные при исследовании кристаллического вещества, выделенного из продуктов гидролиза гуминоподобного пигментного комплекса, образуемого грибом чага, можно сказать, что это соединение, содержащее сиреневое ядро и боковую ненасыщенную цепь, имеет пропилфенольную структуру. Таким образом доказывается генетическая связь тем



поокрашенного гуминоподобного соединения, образуемого дроворазрушающим грибом чага, с лигнином.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова  
Академии наук СССР

Поступило  
8 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Якимов, П. К. Булатов, М. П. Березина, Вестн. АН СССР, 1957, 88 (1957). <sup>2</sup> П. А. Якимов, Сборн. Чага и ее лечебное применение, 36, 1959.  
<sup>3</sup> Н. Л. Маттисон, П. А. Якимов, Сборн. Чага и ее лечебное применение, 246, 1959.  
<sup>4</sup> Е. В. Ловягина, А. Н. Шиврина, Е. Г. Платонова, Биохимия, 23, в. 1, 41 (1958). <sup>5</sup> А. Н. Шиврина, Е. В. Ловягина, Е. Г. Платонова, Биохимия, 24, в. 1, 67 (1959). <sup>6</sup> E. Adler, L. Ellmer, Acta Chem. Scand., 2, 839 (1948).  
<sup>7</sup> R. A. Black, A. A. Rosen, S. L. Adams, J. Am. Chem. Soc., 75, 5344 (1953).  
<sup>8</sup> В. М. Чулановский, Введение в молекулярно спектральный анализ, 1950.  
<sup>9</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, 1957. <sup>10</sup> D. C. C. Smith, Nature, 176, 4475, 267 (1955). <sup>11</sup> L. Jurd, Arch. Biochem. and Biophys., 63, 376 (1956). <sup>12</sup> К. Негт-тапп, Pharmazia, 13, 5, 266 (1958). <sup>13</sup> В. И. Касаточкин, О. И. Зильбер-брандт, Почвоведение, 5, 80 (1956). <sup>14</sup> Применение спектроскопии в химии, ИЛ, 1959..

Н. Н. ВОРОНЦОВ

**ВИДЫ ХОМЯКОВ ПАЛЕАРКТИКИ (CRICETINAE — RODENTIA)  
IN STATU NASCENDI**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 22 VIII 1959)

Начальные этапы дивергенции подвидов до уровня видов все еще недостаточно изучены. Благодарным материалом для исследования аллопатрического видообразования служат палеарктические хомяки (Cricetini Simpson), чья дивергенция до уровня вида во многих случаях не зашла далеко. Многие крупные систематики (<sup>1</sup>, <sup>5</sup>) рассматривали аллопатрические формы хомяков как подвиды.

Морфологические отличия хомячков *Cricetulus griseus* M.-Edw. от *Cr. barabensis* Pall. очень невелики (светлая окраска первой формы, размытая полоса на спине), и единственной качественной особенностью *Cr. griseus* является отсутствие полиморфизма окраски тела, характерного для популяций *Cr. barabensis* на всем его ареале. Географически эти формы викарируют (рис. 1), что также служило основанием считать эти формы подвидами (<sup>1</sup>, <sup>5</sup>). Тем большей неожиданностью было установление различий в числе хромосом между этой парой форм, ранее считавшихся одним видом. Выделяя *Cr. griseus* в качестве самостоятельного вида на основании его генетической изоляции от *Cr. barabensis*, мы не можем еще охарактеризовать этот вид

Таблица 1

Диплоидное число (2N) и число плеч хромосом (NF) у близких видов палеарктических хомяков (по <sup>6-8</sup>) и in litt.)

Вид и район, откуда изучен кариотип	2N	NF
<i>Cricetulus</i> ( <i>Allocricetulus</i> )		
<i>eversmanni</i> (Кокчетав)	26	~30
<i>Cr.</i> ( <i>All.</i> ) <i>curtatus</i> (Тува)	20	~30
<i>Cr.</i> ( <i>s. str.</i> ) <i>griseus</i>		
С.-В. Китай)	22	~30
<i>Cr.</i> ( <i>s. str.</i> ) <i>barabensis</i>		
(Благовещенск)	20	~30
<i>Cr. barabensis</i> (Тува)	20	~30
<i>esocricetus auratus</i> (Сирия)	44	~60
<i>M. brandti</i> (Иранский Азербайджан)	42	~60
<i>M. brandti</i> (Ереван)	42	~60

биологически и морфологически. Здесь генетическая изоляция как бы «опередила» экологическую и связанные с ней морфологические особенности вида.

Аллопатрическим типом ареалов (рис. 2) характеризуются хомяки подрода *Cricetulus* (*Allocricetulus*). Географическая изменчивость их выражается в постепенном посветлении окраски от аспидных тонов у заволжских хомяков до песчаных у восточноказахстанских и монгольских, а также в отсутствии горлового пятна у монгольского *Cr. curtatus* Allen. Отличия в

морфологии этих видов очень невелики — у пустынного *Cr. curtatus* несколько больше *bullae tympani*. Незначительный морфологический hiatus и аллопатрический характер распространения заставляли считать их «хорошими» подвидами. Разрыв ареалов *Cr. evermanni* Brandt и *Cr. curtatus* в районе гобийского и монгольского Алтая позволял предполагать, что

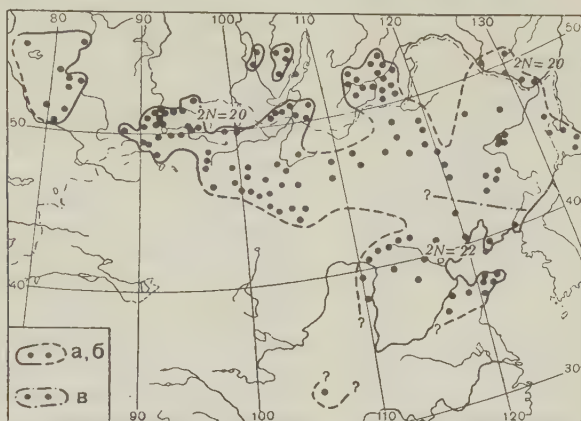


Рис. 1. Географическое распространение *Cricetus barabensis* Pall. (а) и *Cr. griseus* Milne-Edw. (б), в — приблизительная граница ареалов *Cr. barabensis* и *Cr. griseus*. Значения 2N проставлены в районах, откуда происходил материал, взятый для подсчета хромосом (то же на рис. 2 и 3)

со временем эти формы могут достичь видового ранга. Исследование их кариотипов (?), показало, однако, что эти формы генетически уже изолированы (табл. 1).

Некоторые исследователи считали (<sup>5</sup>) *Mesocricetus* монотипическим родом, другие (<sup>1</sup>) выделяли в качестве видов *M. raddei* Nehr. и *M. auratus* Waterh., относя к последнему, как подвидовую форму, *M. brandti* Nehr. Иссле-

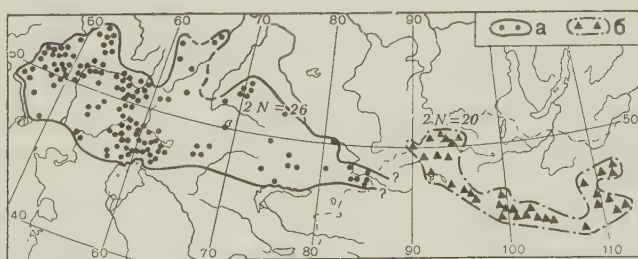


Рис. 2. Географическое распространение *Cricetus (Allocrietus) evermanni* Brandt (а) и *Cr. (All.) curtatus* Allen (б)

дование морфологии (<sup>3</sup>) показало наряду с дифференциацией по размерам резкие отличия в строении между *M. raddei* и *M. brandti*. Исследование кариотипов и попытки непосредственного скрещивания показали наличие генетической изоляции и между *M. brandti* и *M. auratus* (<sup>6</sup>, <sup>8</sup>). Ареалы *M. brandti* и *M. auratus* не налегают друг на друга (рис. 3), что связано со сходством в образе жизни этих викарирующих форм. Таким образом, пара *M. auratus* — *M. brandti* представляет пару, аналогичную *Cr. evermanni* — *Cr. curtatus*, формам с незначительными отличиями в морфологии и биологии, с аллопатрическим типом распространения, но уже изолированным генетически.



Дальше зашла дифференциация между *M. brandti* и *M. raddei*. Этим видам можно дать отчетливую морфологическую характеристику, они отличаются и по образу жизни (*M. brandti* населяет более ксерофитные биотопы). Значительная дифференциация видов делает уже возможным их совместное обитание хотя бы на стыке ареалов. В Дагестане оба вида живут совместно, но *M. raddei* распространен на высотах от 800 до 2000 м, а *M. brandti*

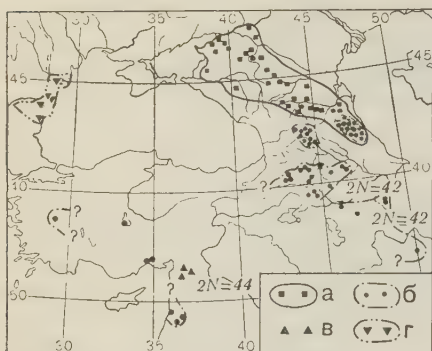


Рис. 3. Географическое распространение хомяков рода *Mesocricetus*. а — *M. raddei* Nehr., б — *M. brandti* Nehr., в — *M. auratus* Waterh., г — *M. newtoni* Nehr.

песчаные пустыни, тогда как *Ph. sungorus* живет на плотных грунтах. Ареалы этой пары видов полностью симпатрические, однако биотопы этих форм разобщены (аллобиотопическое распределение при симпатрическом ареале).

При крайней дифференциации симпатрические формы могут жить в одних и тех же биотопах (симбиотопические виды). Так обстоит дело, например, с *Cricetulus barabensis* и *Phodopus sungorus*, ареалы которых почти полностью налегают друг на друга (рис. 1 и 4).

Наряду с близкими формами, изолированными генетически, могут существовать и самостоятельные симпатрические виды с одинаковым числом хромосом. Так,  $2N = 56$  имеют три вида полевок рода *Clethrionomys* — *Cl. rutilus* Pall., *Cl. glareolus* Schreb. и *Cl. rufocanus* Sund. Эти виды на значительной части ареалов живут совместно, между *Cl. rutilus* и *Cl. glareolus* известны гибриды, однако видовая самостоятельность этих полевок не вызывает сомнений. Таким образом, генетически не изолированными могут оставаться и вполне самостоятельные виды.

Изучение дивергенции близких форм хомяков показывает, что изменения хромосомных чисел (в особенности путем Робертсоновских перестроек<sup>(4)</sup>) могут не только завершать процесс экологической и морфологической дифференциации видов путем генетической изоляции, но и сами по себе служить основой для морфологической дивергенции близких форм, ибо ввиду наличия генетической изоляции в таких популяциях чрезвычайно быстро будут накапливаться генные мутации, которые в конце концов могут привести к формированию нового вида, отличающегося не только числом хромо-

от 300 до 500 м ниже уровня моря.

Подобная картина биотопического викариата симпатрических форм есть начальный этап совместного обитания недавно сформировавшихся видов.

Еще более дифференцированы *Phodopus sungorus* Pall. и житель песчаных пустынь *Ph. roborovskii* Satun. Последний вид отличается от своего партнера не только криптической «песчаной» окраской, но и особенностями строения пищеварительной системы, свидетельствующими о большей роли клетчатковых кормов в рационе *Ph. roborovskii*<sup>(2)</sup>. Хомячок Роборовского распространен совместно с джунгарским (рис. 4) и заселяет

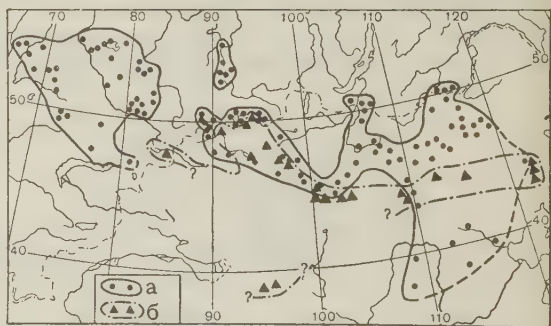


Рис. 4. Географическое распространение *Phodopus*. *Ph. sungorus* Pall. (а) и *Ph. roborovskii* Satun. (б)

ом, но и целым комплексом морфологических и экологических особенностей.

В процессе становления видов последним путем мы наблюдаем следующие стадии:

1. Генетическая изоляция существует при отсутствии hiatus по морфологическим признакам. Экологическая самостоятельность форм сомнительна. По всем признакам, кроме строения кариотипов, — это еще подвиды (*Cricetulus barabensis* — *Cr. griseus*).

2. Генетическая изоляция существует. Hiatus по морфологическим признакам очень мал. Формы викарируют экологически и географически (*Mesocricetus auratus* — *M. brandti*, *Cricetulus (Allocricetulus) eversmanni* — *Cr. (All.) curtatus*).

3. Генетическая изоляция существует. Hiatus по морфологическим признакам выражен. Формы викарируют экологически, их ареалы могут налегать друг на друга, живут в разных биотопах (аллобиотопные виды), их ареалы могут налегать на незначительном участке (*Mesocricetus brandti* — *M. gaddei*) или, далее, на всей площади ареала (*Phodopus sungorus* — *Ph. roborovskii*).

4. Генетическая изоляция существует. Hiatus по морфологическим показателям велик. Формы симпатрические и симбиотопические. (*Cricetulus barabensis* — *Phodopus sungorus*, *Cr. migratorius* — *Cr. eversmanni*).

Этот путь дивергенции видов нередко недооценивается систематиками, «привычными» более к другому пути: географическая раса — подвид — аллопатрический вид (изоляция) — симпатрический вид. Однако время образования hiatus по образу жизни и строению тела не зависит от срока образования генетически изолирующих признаков. В одних случаях морфологический hiatus образуется раньше генетического, в других — много позже.

Изоляция ускоряет процесс накопления мутаций в популяциях и повышает тем самым темп эволюции. По-видимому, генетико-автоматические процессы должны играть в распространении хромосомных мутаций еще большую роль, нежели в генных. В самом деле, если давление генетико-автоматических процессов тем скорее выносит на поверхность проявления генных мутаций, чем выше степень изолированности популяций, то сколь велико должно быть влияние этих процессов на распространение хромосомных мутаций, связанных самим своим проявлением с генетической изоляцией.

Все это объясняет нам, почему ныне при изучении сравнительной кариологии многие географически изолированные аллопатрические формы, считавшиеся ранее двумя видами, затем, в период господства «широкой концепции вида», объединенные в один вид, оказываются на самом деле самостоятельными видами. Так, в частности, произошло с палеарктической полевкой *Microtus agrestis* L. и неарктической *M. pennsylvanicus* Ord. <sup>(9)</sup>. Мы вправе ожидать, что при цитологическом пересмотре материала возрастет число принимаемых ныне видов млекопитающих.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Р. Маттей (Лаборатория зоологии и сравнительной анатомии, Лозаннский университет, Швейцария) за определение числа хромосом у палеарктических хомяков и предоставление еще не опубликованных данных об их кариотипах.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
19 VIII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Виноградов, А. И. Аргиропуло, Определитель грызунов, Фауна СССР, Млекоп., нов. сер., № 29 (1941). <sup>2</sup> Н. Н. Воронцов, ДАН, 117, № 3 (1957). <sup>3</sup> Н. Н. Воронцов, Тр. Зоол. инст., 25, 321 (1958). <sup>4</sup> Н. Н. Воронцов, Бюлл. МОИП, отд. биол., 63, 2 (1958). <sup>5</sup> J. R. Ellerman, The Families and Genera of Living Rodents, London, 1941. <sup>6</sup> R. Matthey, Rev. Suisse zool., 60, 225 (1953). <sup>7</sup> R. Matthey, Arch. J. Klaus Stift., 32, 3/4, 385 (1957). <sup>8</sup> R. Matthey, Rev. Suisse zool., 66, 1 (1959). <sup>9</sup> Kl. Zimmermann, Zool. Jahrb., Abt. System., 84, 2/3 (1956).

А. И. СВИРИДОВ

## О ЛИМФАТИЧЕСКИХ СОСУДАХ СТЕНКИ НИЖНЕЙ (ЗАДНЕЙ) ПОЛОЙ ВЕНЫ У ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 19 II 1960)

Литературные сведения о лимфатических сосудах стенки венозных стволов очень бедны. Известны только факты о наличии лимфатических капилляров в стенке воротной вены у человека (<sup>1</sup>). В настоящей статье сообщаются новые данные о выявленных инъекционной методикой лимфатических сосудах в толще стенки нижней (задней) поллой вены человека и некоторых млекопитающих и птиц (всего 100 объектов).

Эти лимфатические сосуды представляются в виде неодинаково у разных животных развитой сети лимфатических капилляров, располагающейся в мышечной оболочке по большей части в непосредственной близости к интиме, и сплетения лимфатических коллекторов, заложенного в адвентиции вены.

У птиц (орел, австралийский страус, домашний гусь), у некоторых млекопитающих (кенгуру, белый и бурый медведи, собака, дельфин, тюлень, свинья, бык, павиан, мартишка, макак, шимпанзе), а также у человека лимфатические капилляры в стенке нижней (задней) поллой вены выявляются с большим трудом и представлены всегда относительно небольшим количеством. При этом сосудистые стволы имеют неправильную форму (расширения, сужения, неправильные искривления), неравномерный калибр и располагаются без определенного плана (рис. 1а).

У быстро бегающих, обладающих большим весом копытных (олень, антилопа, зебра, лошадь) означенная выше сеть лимфатических капилляров мышечной оболочки задней поллой вены легко заполняется инъекционной массой и оказывается более густой, причем лимфатические капилляры имеют правильную цилиндрическую форму, относительно тонкий (30—40  $\mu$ ) и в общем равномерный калибр и направлены в большинстве своем продольно (соответственно току крови). Лишь немногие лимфатические капилляры располагаются поперечно и косо относительно венозного ствола, представляя собой, как правило, прямолинейные анастомозы, связывающие друг с другом продольные лимфатические стволы, а некоторые из них следуют по ходу мелких кровеносных сосудов стенки вены (периваскулярные лимфатические сосуды) (рис. 1б).

Лимфатические сети мышечной оболочки нижней (задней) поллой вены всех названных животных, так же как и у человека, посредством многочисленных анастомотических стволов сообщаются со сплетением лимфатических сосудов, заложенным в адвентиции вены. Сосудистые стволы этого сплетения, оказывающегося более густым у животных второй группы (см. выше), имеют сравнительно крупный калибр (100—250  $\mu$ ), снабжены характерными переживаниями и, сливаясь друг с другом, образуют петли неправильной формы, неодинаковой величины и неопределенной ориентации.

В адвентициальном сосудистом лимфатическом сплетении стенки нижней (задней) поллой вены возникают крупные (около 300  $\mu$  в диаметре) отводящие лимфатические сосуды, направляющиеся к регионарным лимфатическим узлам.



В том месте, где нижняя (задняя) полая вена проходит через *Sulcus venae cavae*, упомянутое лимфатическое сплетение тесно сообщается с лимфатическим руслом печени. При самом тщательном изучении препаратов с инъекцией лимфатических сосудов ее стенки у всех исследованных животных,

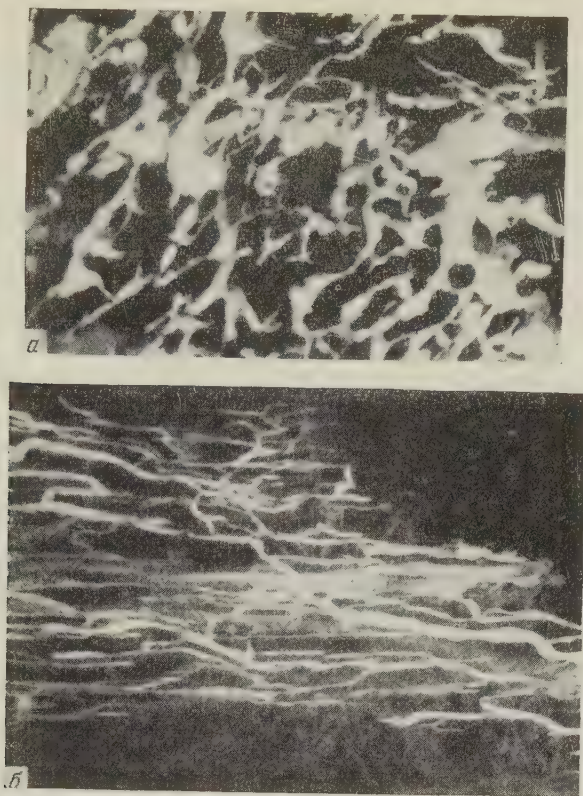


Рис. 1. Лимфатические сосуды стенки задней полой вены зебры (а) и павиана гамадрила (б). 16 ×

так же как и у человека, нигде не было обнаружено прямой связи лимфатического и кровяного русел. Это обстоятельство говорит против представления ряда авторов (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) о непосредственной связи венозной и лимфатической систем на их периферии (лимфо-венозные анастомозы).

Киевский медицинский институт  
им. акад. А. А. Богомольца

Поступило  
16 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. А. Жданов, *Общ. анат. и физиол. лимфатич. системы*, 1952, стр. 218.  
В. Х. Фраучи, *Хирургия*, 11, 12 (1948); *Тр. Сев.-Осетинск. мед. инст.*, 6, 5 (1957).

М. К. МИКУШКИН

## УСЛОВНОРЕФЛЕКТОРНАЯ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИЯ У ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 3 I 1960)

Советскими исследователями показана важная роль энтеральной холестериновой нагрузки в повышении содержания холестерина в крови и развитии атеросклероза (<sup>1</sup>, <sup>13</sup>). Ряд авторов отмечали и значение эмоционального фактора в кратковременном нарастании уровня холестерина крови (<sup>14</sup>, <sup>19</sup>). По мнению некоторых клиницистов, нарушения холестеринового обмена связаны с расстройством нервной регуляции (<sup>3</sup>, <sup>7-10</sup>, <sup>12</sup>). Однако материалы о роли центральной нервной системы в регуляции липоидного обмена недостаточны, особенно для доказательства зависимости между нарушением холестеринового обмена центрального происхождения и развитием гиперхолестеринемии и атеросклероза (<sup>1</sup>).

В эксперименте на животных гиперхолестеринемии наблюдали при частичном удалении больших полушарий головного мозга (<sup>15</sup>), асептическом менинго-энцефалите (<sup>4</sup>), перевязке и эмболии сосудов мозга (<sup>17</sup>) и уколе в промежуточный мозг (<sup>18</sup>).

Нарушение холестеринового обмена у животных было обнаружено при изменениях функционального состояния высших отделов центральной нервной системы под воздействием нейротропных фармакологических агентов (<sup>9</sup>, <sup>11</sup>, <sup>16</sup>) и в связи с перенапряжением тормозных процессов, а также столкновением пищевого и оборонительного безусловных рефлексов (<sup>5</sup>).

По мнению С. С. Халатова (<sup>13</sup>), основной причиной гиперхолестеринемии и холестериновой болезни являются патологические процессы, поражающие головной мозг.

Для выявления закономерностей зависимости нарушения регуляции липоидного обмена от факторов, исходящих со стороны центральной нервной системы, требуются специальные исследования на целостном животном организме. Настоящая работа посвящена изучению холестеринемии на экспериментальной модели атеросклероза при замене холестериновой нагрузки условными раздражителями.

Опыты были проведены на 26 взрослых кроликах-самцах породы шинилла (вес 2,5—3 кг) и 7 собаках (5 самцов и 2 самки, вес 11—18 кг).

Экспериментальная модель гиперхолестеринемии и атеросклероза на кроликах воспроизводилась по методике Н. Н. Аничкова (<sup>2</sup>). Кроликам в течение 4 мес. с помощью зонда ежедневно в желудок вводили 10% раствор холестерина, подогретый до температуры 50°, из расчета 0,2 г/кг, а собакам таким же путем вводился 12,5% раствор холестерина по 50 мл в день и 1,5 г метилтиоурацила. Последний применялся для подавления функции щитовидной железы, без чего у собак не удастся вызвать экспериментальный атеросклероз. Содержание общего холестерина крови определяли по М. А. Левченко (<sup>6</sup>) через каждые 5—15 дней. Контрольные подопытные животные содержались в одинаковых условиях.

Исследования показали, что у первой группы животных (8 кроликов) через 4 мес. после начала ежедневного введения холестерина его уровень в крови повысился с 65—83 до 213—624 мг%. Через месяц после прекращения кормления холестерином он снизился у 6 кроликов до 65—126 мг%, а у двух остальных — до 216—304 мг%. Затем на этих же 8 кроликах опыты были продолжены в тех же условиях, но вместо 5—6 мл 10% раствора холестерина в желудок кроликов ежедневно вводилось 5—6 мл водопроводной воды, также подогретой до 50°. Такая процедура зондирования желудка продолжалась от 1 до 3 мес., в зависимости от изменения уровня холестерина в крови. У 6 из 8 кроликов это изменение было обнаружено уже на 5—6 день и к 15—20 дню содержание холестерина у них повысилось на 30—320 мг% против исходного уровня, который до начала зондирования желудка уровень холестерина составлял 65—304 мг%. На фоне такого зондирования желудка уровень холестерина снизился до исходного у 5 кроликов через 1—1,5 мес., а у одного — через 3,5 мес. (рис. 1).

Как видно на рис. 1 а, у кролика №245 после четырехмесячного кормления холестерином содержание последнего в крови достигло 500 мг% и после месячного перерыва в опытах снизилось до 103 мг%. Дальнейшее продолжение опытов на этом же кролике с введением в желудок воды вместо холестерина вызвало его увеличение в крови через полмесяца и через 1,5 мес. до 423 мг% (рис. 1 б). Только в середине 4-го месяца уровень холестерина в крови снизился до исходной величины (105 мг%).

Из 8 кроликов только у двух, устойчивых к вводимому холестерину, не удалось наблюдать волну гиперхолестеринемии при зондировании желудка с введением воды вместо холестерина.

У второй группы подопытных животных (6 кроликов) после 4-месячного кормления холестерином был длительный перерыв в опытах (4 мес.). Проведение зондирования желудка с введением воды у этих животных не вызвало повышения уровня холестерина крови.

В контрольных опытах в течение 1 мес. на 12 кроликах было проведено наблюдение за изменением уровня холестерина в связи с ежедневным зондированием желудка с введением 5—6 мл водопроводной воды, подогретой до температуры 50°. В этом случае кролики раньше не подвергались зондированию желудка с введением холестерина. Определение общего холестерина крови, проводившееся через каждые 5 дней опытов, не выявило каких-либо изменений: содержание холестерина в крови у этих животных оставалось в пределах исходной величины (50—101 мг%). Таким образом, ежедневное введение резинового зонда в желудок с вливанием 5—6 мл воды с температурой 50°, сопровождающееся механическими и термическими раздражениями пищевода и желудка, само по себе не вызывало изменения уровня холестерина крови у кроликов. Все эти опыты указывают на первичную роль экзогенно вводимого холестерина в развитии гиперхолестеринемии у животных.

Зондирование желудка собак с введением холестерина продолжалось от 1,5 до 9 мес. При этом у 5 животных наблюдалось повышение содержания холестерина в крови начиная с первых недель опытов. Максимальный уровень холестерина крови у собак был в пределах 239—588 мг% против

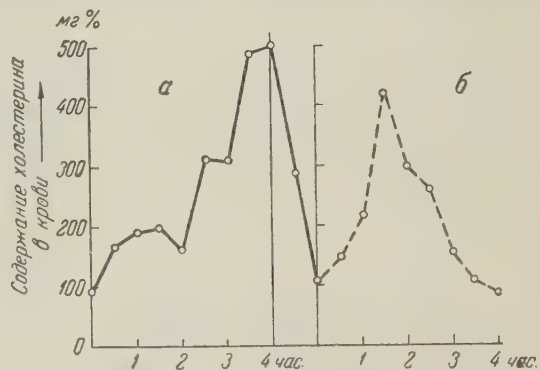


Рис. 1. Уровень холестерина в крови у кролика №245 при ежедневном зондировании желудка с введением холестерина (а) и воды (б)



исходного 128—169 мг%. После прекращения кормления холестерином уровень холестерина в крови снижался: за время перерыва в опытах, продолжавшегося 20—60 дней, он падал до исходных величин 138—163 мг%

В дальнейшем после такого перерыва в опытах проведение ежедневной процедуры зондирования желудка у тех же собак с введением вместо холестерина 50 мл воды, подогретой до 50°, уже через 5—20 дней вызывало повышение уровня холестерина до 203—320 мг%, которое сохранялось в продолжение последующих 1—2 мес.

Опыты на тех же собаках повторялись после 1—2-месячного перерыва. При этом обнаруживалось новое повышение содержания холестерина в крови, которое, однако, было менее продолжительным и находилось на несколько более низком уровне, чем в первый раз. Так, у собаки Барбос (рис. 2) через 1,5 мес. после начала введения холестерина уровень последнего достиг 260 мг% (рис. 2, 1). Че-

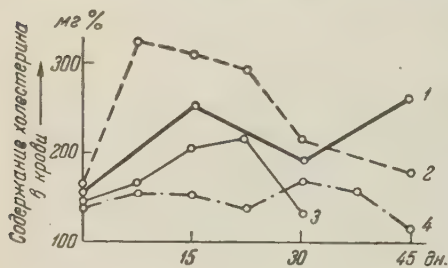


Рис. 2. Кривые безусловно- и условно-рефлекторной гиперхолестеринемии у собаки Барбос. 1 — опыты с введением холестерина, 2 — ежедневное зондирование желудка с введением воды, 3 — то же после 2-месячного перерыва, 4 — то же после следующего 1-месячного перерыва

рез 2 мес. после прекращения кормления холестерином уровень холестерина в крови снизился до 163 мг%. Первый опыт с ежедневным зондированием желудка с введением воды вызвал более резкое повышение (325 мг%), чем в опытах с введением холестерина. На фоне такого ежедневного зондирования желудка уровень холестерина достиг исходной величины только через 1,5 мес. (рис. 2, 2).

После очередного 2-месячного перерыва опыт с ежедневным зондированием желудка с введением воды снова был повторен. На этот раз содержание холестерина в крови повысилось лишь до 214 мг% и снизилось до исходного уровня на 30-й день, т. е. на 15 дней раньше, чем в первый раз (рис. 2, 3).

Через месячный перерыв опыт с ежедневным введением в желудок воды взамен холестерина был повторен в 3-й раз в течение 1,5 мес. На этот раз увеличения уровня холестерина в крови почти не было: он оставался в пределах нормального (рис. 2, 4).

Для контрольного исследования были взяты две собаки (Боксер и Пират), которым холестерин никогда не вводился. Ежедневное зондирование желудка с введением воды с температурой 50°, проводившееся в течение 1,5—3, мес., не вызывало заметного повышения уровня холестерина: он не превышал 124—144 мг%, т. е. оставался в пределах исходной величины.

На основании полученных нами данных следует считать, что длительное и стойкое повышение уровня холестерина в крови у животных лишь от процедуры зондирования желудка осуществляется условнорефлекторным путем, но это особый вид рефлекса.

Длительное ежедневное введение раствора холестерина у животных вызывало увеличение содержания холестерина в крови, которому всегда и обязательно предшествовало действие на животного комплекса экстеро- и интероцептивных раздражителей (обстановка опыта, механическое и термическое раздражение слизистой пищевода и желудка и т. п.), которые в дальнейшем приобрели сигнальное значение. Вполне естественно, что применение всего комплекса условных раздражителей и без введения холестерина вызывает условнорефлекторную гиперхолестеринемии.

Таким образом, установленные нами факты условнорефлекторной гиперхолестеринемии у животных указывают на участие высших отделов центральной нервной системы в регуляции холестерина обмена.

Военно-медицинская академия  
им. С. М. Кирова

Поступило  
18 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Аничков, В кн.: Тр. 14 Всесоюз. съезда терапевтов, М., 1958, стр. 19.  
Н. Н. Аничков Арх. биол. наук, **61**, в. 1, 201 (1941). <sup>3</sup> С. П. Боткин, Курс  
клиники внутренних болезней, в. 3, СПб, 1875. <sup>4</sup> П. Д. Горизонтов, Значение  
головного мозга в холестеринном обмене, М., 1940. <sup>5</sup> Т. Д. Дзидзигури, Бюлл.  
эксп. биол. и мед., **47**, в. 2, 32 (1959). <sup>6</sup> М. А. Левченко, Фармакол. и токси-  
кол., **9**, в. 3, 35 (1946). <sup>7</sup> А. Л. Мясников, Вестн. АМН СССР, в. 4, стр. 15  
(1950). <sup>8</sup> А. Л. Мясников, Тер. арх., **26**, в. 1, 32 (1954). <sup>9</sup> А. Л. Мясни-  
ков, Клин. мед., **34**, в. 6, 65 (1956). <sup>10</sup> А. А. Остроумов, Избр. тр., М., 1950.  
<sup>11</sup> Ю. Т. Пушкар, Диссертация, М., 1954. <sup>12</sup> Е. М. Тареев, Внутренние  
болезни, М., 1957. <sup>13</sup> С. С. Халатов, Холестериновая болезнь в ее патофизиоло-  
гическом и клиническом значении, М., 1946. <sup>14</sup> М. А. Чалисов, Н. М. Вольф-  
сон, Д. Н. Арутюнов, Невропатол. и психиатр., **6**, в. 5, 3 (1937). <sup>15</sup> Н. Т. Шу-  
рова, Влияние частичной и полной децеребрации на холестеринный обмен организма,  
М., 1940. <sup>16</sup> И. К. Шхвацабая, Бюлл. эксп. биол. и мед., **41**, в. 4, 39 (1956).  
<sup>17</sup> П. И. Щеглов, В кн.: Тр. Пермского мед. инст., Пермь, в. 21, 57 (1942).  
<sup>18</sup> Ф. К. Яровой, Диссертация, Симферополь, 1954. <sup>19</sup> C. L u o n s, Am. J. Phy-  
siol., **98**, 156 (1931).

А. А. НЕЙФАХ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИЙ ЯДЕР В РАЗВИТИИ МОРСКОГО  
ЕЖА *STRONGILOCENTROTUS DRÖBACHIENSIS*  
МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОЙ ИНАКТИВАЦИИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 19 II 1960)

Исследование времени осуществления ядерного контроля над развитием и стадий развития, которые определяются ядром в те или иные периоды его деятельности, было осуществлено методом радиационной инактивации на зародышах рыб <sup>(1)</sup> и нематод с существенно различным результатом. Если в первом случае выяснилось, что ядра начинают свою функцию на ранней — средней бластуле, а необходимость в их деятельности обнаруживается только в начале гастрюляции, то у аскариды ядра начинают функционировать уже на стадии 2 бластомеров, а яйца с инактивированным ядром способны развиваться только до стадии 8 — 16 бластомеров. Эти различия, по-видимому, связанные соответственно с регуляционным и мозаичным типами развития, делают интересным распространение данного метода и на другие формы, что позволило бы убедиться в правильности данного предположения.

В данной работе объектом служили яйца морского ежа, хорошо изученное развитие которого является типично регуляционным, хотя во всех других отношениях он значительно отличается от развития низших позвоночных.

На морском еже показано, что при удалении ядра из яйца пипеткой или центрифугированием <sup>(2-4)</sup> развитие продолжается до появления многоклеточного образования, напоминающего среднюю бластулу. В этом отношении развитие морского ежа сходно с развитием рыб и амфибий <sup>(5, 6)</sup>. Можно было ожидать, что метод радиационной инактивации ядер позволит и в данном случае найти начало функции ядра на стадиях ранней — средней бластулы.

Как это уже описано ранее <sup>(1)</sup>, метод радиационной инактивации предполагает отыскание дозы радиации, достаточной для полной инактивации ядерной функции, но еще не затрагивающей цитоплазматические функции в развитии. Сравнение стадий, до которых продолжается развитие после облучения в различные моменты эмбриогенеза, позволяет установить, когда ядро осуществляет генетический контроль над развитием и какие стадии им при этом контролируются.

Опыты проводились на Баренцевом море в Мурманском морском биологическом институте АН СССР, коллективу которого автор приносит свою искреннюю благодарность. Объектом служили яйца *Strongilocentrotus dröbachiensis*. После искусственного осеменения яйца развивались при температуре 7—8°. Стадия 2 бластомеров при этой температуре наступала через 3 часа, 16 бластомеров — через 8 час., выход из оболочек — через 32—35 час., гастрюляция начиналась через 48 час., целомические полости появлялись через 68 — 72 часа, скелет рук закладывался через 4 суток.

Облучение производилось от дискообразного источника  $\beta$ -излучения ( $Sr^{90} + Y^{90}$ ), фильтр — Al 0,1 мм, слой половинного ослабления 1 мм воды, мощность дозы на расстоянии 3 мм 2000 рад/мин.

На рис. 1 приведены результаты действия различных доз радиации на остановку развития зародышей, облученных в разные моменты развития. При облучении дозами 30 крад и выше кривая доза — эффект образует



плато, т. е. развитие останавливается на одной и той же стадии независимо от дозы, что соответствует полной инактивации контролирующей функции ядер в развитии (подробнее см <sup>(1)</sup>). Заметное поражение цитоплазмы наступает при дозах порядка 80 крэд. Таким образом, дозой, инактивирующей ядра, могли служить дозы 40—60 крэд, которые и были использованы в последующих опытах.

Яйца *Strongilocentrotus droba-*  
*chaensis* облучались дозой 40 или 60 крэд на последовательных стадиях развития от оплодотворения до появления скелета рук. Опыт проводился четыре раза, каждый раз с теми же результатами. В каждом опыте исследовалось 25—35 стадий развития. Стадия остановки развития определялась на живом материале, а также на тотальных препаратах, которые готовились окраской зародышей гематоксилином после фиксации жидкостью Буэна. В некоторых случаях, когда определение стадии вызывало сомнение, готовились серийные гистологические препараты.

Данные одного опыта изображены на рис. 2. Принципы построения графика те же, что ранее <sup>(1)</sup>: на оси абсцисс отложены стадии развития, которых достигали облученные зародыши, на оси ординат — стадии нормального развития, которые соответствуют моментам облучения. Сами эти моменты обозначены на прямой I в виде точек с порядковыми номерами. Расстояние по горизонтали от каждой из этих точек до экспериментальной кривой II соответствует развитию зародыша после облучения вплоть до остановки развития. Так как момент облучения соответствует инактивации ядер, то развитие после облучения определяется способностью цитоплазмы клеток к развитию без непосредственного ядерного контроля, под влиянием деятельности ядер, функционировавших до облучения.

Из графика видно, что при облучении от момента оплодотворения до ранней бластулы (14 час. развития  $\approx$  128 — 256 клеток) развитие зародыша практически не зависит от момента облучения. Все зародыши, облученные в этот период, развиваются до стадии многоклеточной бластулы (приблизительно 24 часа развития). При наблюдении этих зародышей после облучения можно видеть, что начальные этапы развития у них не отличаются от нормы. Так, зародыши, облученные до начала дробления, начинают его с обычным для облученных яиц запозданием <sup>(?)</sup>, но уже на стадии 32 — 64 blastomera образуется внешне нормальная бластула, клетка которой продолжают делиться. На гистологических препаратах также можно видеть, что даже через продолжительное время, когда необлученные зародыши уже начинают гастрюляцию, эмбрионы, облученные на ранних стадиях, сохраняют еще структуру бластулы, полость которой уже заполнена деструктурированными клетками.

При облучении ранней — средней бластулы (от 14 до 30 час.) развитие зародышей сильно зависит от момента облучения (внутри данного периода). Чем позже был облучен зародыш, тем на более поздней стадии развития он остановится, причем облучение в этом периоде на стадии, на 2 часа более поздней, приводит к остановке развития, почти на 5 час. более поздней.

При облучении в следующий период, с 30 до 42 час., остановка развития опять не зависит от момента облучения (внутри периода) — она происходит на средней гастреле (приблизительно соответствует 62 час. нормального раз-

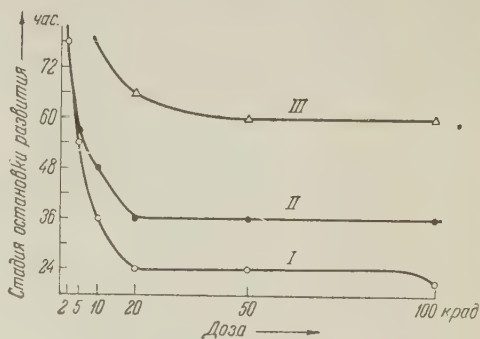


Рис. 1. Зависимость стадии остановки развития от дозы облучения. Облучение на стадиях I — 2 blastomera, II — ранняя бластула, III — мезенхимная бластула

вития). Облучение на более поздних стадиях после 42 час. приводит к остановке на все более поздних стадиях, так же как и во втором периоде.

Как и в предыдущих работах (<sup>1</sup>, <sup>8</sup>), можно утверждать, что отсутствие зависимости от стадии облучения свидетельствует о том, что ядра в этот период не осуществляют специфических функций контроля над развитием; наоборот, когда зависимость от стадии облучения выражена особенно четко, ядра в это время активно функционируют.

Из рис. 2 можно заключить, что, как и у вьюна, деятельность ядер в развитии морского ежа осуществляется периодически. До стадии средней бла-

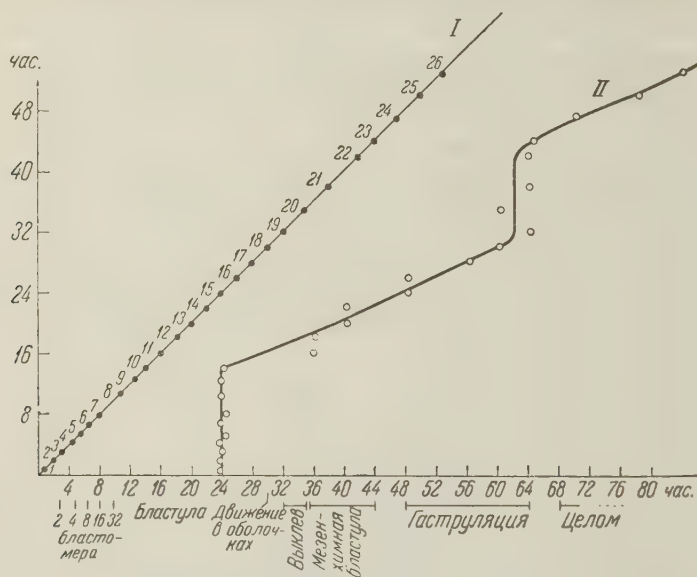


Рис. 2. Зависимость остановки развития от стадии развития в момент облучения. Объяснение в тексте

стулы развитие морского ежа происходит за счет деятельности ядер в овогенезе, так как инактивация ядер в самом начале развития приводит, тем не менее, к образованию многоклеточной бластулы. Однако функция ядер начинается раньше, чем это обычно принималось. Она начинается на стадиях ранней бластулы и продолжается до стадии поздней бластулы, когда зародыши уже двигаются в оболочках. За этот сравнительно короткий период своей деятельности (16 час.) ядра обеспечивают развитие клеток (цитоплазмы) со стадии средней бластулы до стадии средней гаструлы, т. е. на 38-часовой период. Затем, в течение 12 час., с поздней бластулы и до мезенхимной бластулы ядра не осуществляют контроля над развитием или, во всяком случае, в течение этого периода цитоплазма не получает от ядра никаких воздействий или влияний, которые увеличивают ее способность к развитию. На стадии мезенхимной бластулы ядра начинают опять активно функционировать и обеспечивают своей функцией дальнейшее развитие на поздней гаструле, при образовании целомических полостей, дифференцировке кишечника, формировании плутеуса.

На рис. 3, I эти отношения показаны в виде схемы, где каждый момент деятельности ядер (нижняя стрелка) соединен с той стадией развития зародыша (верхняя стрелка), которая этим периодом активности ядер определяется. На схеме видна периодичность деятельности ядер и то, что их функция определяет развитие впередилежащих стадий.

Активность ядер может быть выражена как продолжительность развития, которое определяется за час деятельности ядер. На рис. 3, II представлено в этих единицах изменение с развитием активности ядер у вьюна (<sup>1</sup>), морского ежа и аскариды. Видно, что морской еж, хотя несколько отличается от

выюна, но явно должен быть отнесен в одну группу с ним — группу регуляторных яиц, у которых функция ядер начинается поздно, на стадии многих клеток, хотя у выюна число клеток в начале ядерной функции близко к 500—1000, а у морского ежа к 128 — 256. У мозаичных яиц ранняя детерминация blastomeres связана и с соответственно ранней функцией ядер.

Приведем теперь кратко те работы, на морском еже, которые могут способствовать решению поставленной проблемы иными методами. Начало асинхронного дробления у морского ежа относят к стадии 128 blastomeres<sup>(9)</sup>, т. е. к тому моменту, когда, согласно данным настоящей работы, начинают функционировать ядра. Это совпадение не может рассматриваться как случайное, если вспомнить, что совершенно та же закономерность установлена у выюна и сврюги<sup>(10)</sup>: начало деятельности ядер совпадает с началом асинхронности в делении дробления.

Ряд биохимических исследований показывает, что представления о раннем периоде развития — от оплодотворения до бластулоподобной личинки — как о монотонном процессе нарастания количества клеток не соответствуют фактическим данным. Периодические изменения в интенсивности белкового синтеза и распада белка желточных гранул показаны в работе Каванау<sup>(11)</sup>. Максимумы активности совпадают со стадиями средней бластулы и с поздней мезенхимной бластулой, т. е. чуть позже тех периодов активности ядер, которые найдены в данной работе. В работе Иммерса<sup>(12)</sup> падение содержания глюкозамина также близко совпадает с этими стадиями — ранней и мезенхимной бластулами. Наконец, активность глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы обнаруживает четкий подъем на ранней и на мезенхимной бластуле<sup>(13)</sup>. В пользу наших данных свидетельствует исследование дыхания у гибридов морских ежей<sup>(14)</sup>. Было найдено, что интенсивность дыхания сначала следует по материнскому типу, а затем приобретает промежуточный, характерный для гибридов уровень. Из работы видно, что это отклонение от материнского типа обнаруживается на ранней бластуле, что определенно свидетельствует о начале ядерной функции уже на этих ранних стадиях, в полном соответствии с данными настоящей работы.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
3 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Нейфах, Журн. общ. биол., 20, 202 (1959). <sup>2</sup> J. Y. Lorch, J. F. Dapell, S. Hörstadius, Exp. Cell. Res., 4, 253 (1953). <sup>3</sup> Y. Hiramoto, Exp. Cell. Res., 11, 630 (1956). <sup>4</sup> E. B. Harvey, Biol. Bull., 79, 166 (1940). <sup>5</sup> R. Briggs, E. U. Green, T. Y. King, J. exp. Zool., 116, 455 (1951). <sup>6</sup> O. Mangold, Th. Peters, Beitr. pathol. Anat., 116, 480 (1956). <sup>7</sup> P. S. Henshaw, Am. J. Roentgenol., 43, 899 (1940). <sup>8</sup> А. А. Нейфах, Биохимия, 4 (1960). <sup>9</sup> J. Agrell, H. Persson, Nature, 178, 4547 (1956). <sup>10</sup> А. А. Нейфах, И. И. Ротт, ДАН, 119, 261 (1958). <sup>11</sup> J. L. Kavanau, Exp. Cell. Res., 7, 530 (1954). <sup>12</sup> J. Immers, Exp. Cell. Res., 15, 595 (1958). <sup>13</sup> S. Bäckström, Exp. Cell. Res., 18, 347 (1959). <sup>14</sup> F. Baltzer, P. S. Chen, A. H. Whiteley, Exp. Cell. Res., suppl. 6, 192 (1959).

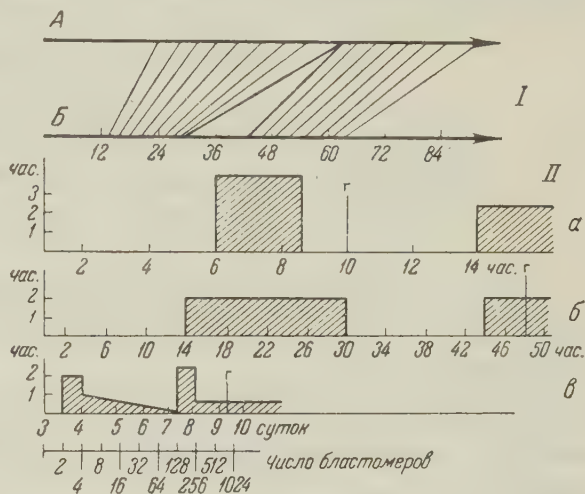


Рис. 3. I — зависимость цитоплазмы клеток зародыша от функции ядра (схема, объяснение в тексте): А — цитоплазма, Б — ядро. II — интенсивность функции ядер в развитии различных видов: а — выюн, б — морской еж, в — свиная аскарида; масштаб трех шкал приравнен друг к другу по числу blastomeres (нижняя шкала)



Н. П. БЕЛИКОВА и Л. Г. ТАТАРИНОВА

О СПОНТАННОЙ ЗАРАЖЕННОСТИ КЛЕЩЕЙ  
*HAEMAPHYSALIS JAPONICA DOUGLASI* Н. ВИРУСОМ  
КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА В ПРИМОРСКОМ КРАЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 12 II 1960)

Обзор литературы, посвященной оценке роли отдельных видов иксодовых клещей в поддержании очагов клещевого энцефалита, показывает, что этот вопрос до сих пор еще не решен положительно в отношении *Haemaphysalis japonica douglasi*.

В работах Е. Н. Павловского<sup>(1)</sup> и Б. И. Померанцева<sup>(2)</sup> этот вид рассматривается как возможный переносчик вируса клещевого энцефалита и риккетсий клещевой сыпнотифозной лихорадки на Дальнем Востоке.

Биология и экология его до настоящего времени почти не изучались. В известной нам литературе отсутствуют также данные о положительных вирусологических исследованиях клещей этого вида. При обследовании Н. В. Рыжовым и А. В. Козловой<sup>(3)</sup> нимф *H. japonica douglasi*, собранных в Приморском крае в очаге клещевого энцефалита, вирус не был выделен.

В связи с этим заслуживают внимания результаты проведенного нами вирусологического исследования клещей этого вида и данные о его распространении и сезонности.

Материалом для вирусологического исследования послужили половозрелые клещи *H. japonica douglasi*, собранные в очаге клещевого

Рис. 1. Схема выделения возбудителя



энцефалита 20 V 1958 г. в кедрово-широколиственном лесу Тудо-Вакского лесничества Калининского района.

Работа проводилась в экспедиционных условиях, исключающих инфицирование животных лабораторными штаммами. Из двух партий клещей (по 50 экземпляров в каждой) была приготовлена 10% суспензия и заражены мыши. На 6 день после первичного заражения в одной биопrobe заболела мышь. При пассировании ее мозга заболевали и другие мыши. На V пассаже имела уже 100% гибель мышей. На рис. 1 дана схема выделения возбудителя.

Заболевание протекало с характерной для клещевого энцефалита клинической картиной — с наличием судорог, парезов и параличей. Инкубационный период на I пассаже был равен 16 дням, в IV и последующих пассажах он сократился до 5—6 дней. Гибель мышей наступала в 1 сутки болезни.

При гистологическом исследовании центральной нервной системы погибших мышей на первый план выступали воспалительные изменения вещества мозга и мозговых оболочек, что свидетельствовало о развивающемся менингоэнцефалите.

Выделенный возбудитель — штамм № 949 — проявлял свою активность при введении его мышам различными путями;  $\lg LD_{50}$  при внутримозговом заражении мышей на VII пассаже был равен 8, при внутрибрюшинном 6, при подкожном 7,6. При введении 30 мышам вируса непосредственно в желудок имела 50% специфическая гибель последних.

Весьма чувствительной к данному штамму оказалась обезьяна *Macacus rhesus*, зараженная в мозг 10% вирусной суспензией от IX мышинного пассажа в дозе 0,25 мл. На 7 день после заражения обезьяна заболела. В последующие дни у нее развились глубокие параличи конечностей и мышц шейного отдела, после чего животное погибло. Вирус оказался апатогенным для кроликов, морских свинок и белых крыс.

Из других биологических особенностей штамма № 949 следует отметить способность его размножаться в культуре кожно-мышечной ткани 9—10-дневного куриного эмбриона. При этом титр вируса при внутримозговом заражении мышей не превышал  $10^{-4,45}$ . Для выяснения антигенных свойств выделенного возбудителя последний был испытан в реакции нейтрализации, при внутрибрюшинном заражении мышей, с гипериммунной сывороткой к клещевому энцефалиту штамма «Абсетаров». Реакция была положительной с индексом нейтрализации 10000.

Таким образом, установлено антигенное родство выделенного возбудителя — штамма № 949 — с вирусом клещевого энцефалита.

Представляет интерес изучение экологических особенностей *H. japonica douglasi* в очагах клещевого энцефалита. В Приморском крае этот вид распространен преимущественно в зоне широколиственных и кедрово-широколиственных лесов, занимающих значительную площадь на территории края.

Приводим процентное соотношение видов иксодовых клещей в кедрово-широколиственном и широколиственном лесах

	<i>Ix. persulcatus</i>	<i>H. japon. dougl.</i>	<i>H. concinna</i>	<i>D. silvarum</i>
Кедрово-широколиственный лес	62,9	30	5,9	1,2
Широколиственный лес	32,5	53,2	13,2	1,1

Как видно из приведенных данных, этот вид, наряду с основным переносчиком энцефалита — клещем *Ixodes persulcatus*, составляет значительную долю в фауне клещей в условиях указанных растительных группировок. Период активности взрослых клещей *H. japonica douglasi* приходится в основном на апрель и май, в июне численность этого вида значительно снижается. Для *Ix. persulcatus* время наибольшей активности падает на май и июнь. В связи с указанными различиями этих видов в апрельских сборах клещей с человека больше половины составляют *H. japonica douglasi* (54,8%). Численность *Ix. persulcatus* в это время равна 28,7%. Из других видов количество *Dermacentor silvarum* Ol. не превышает 16%; случаев нападения на человека клещей *H. concinna* в апреле нами не отмечалось (рис. 2). О более частом нападении *H. japonica* на человека ранней весной, по сравнению с *Ix. persulcatus*, говорят данные о количестве клещей, снятых со сборщика в широколиственном лесу.

	19 IV	29 IV	13 V	14 V	13 VI
<i>H. japonica</i>	11	12	10	8	8
<i>Ix. persulcatus</i>	—	11	7	3	63

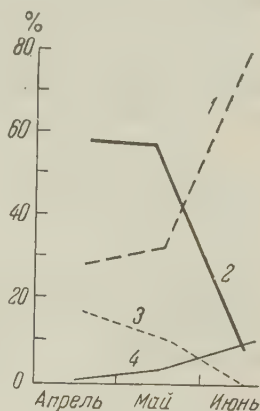


Рис. 2. Соотношение % видов иксодовых клещей в широколиственном лесу 1 — *Ix. persulcatus*, 2 — *H. japonica douglasi*, 3 — *H. concinna*, 4 — *D. silvarum*

В июне и июле в условиях тех же биотопов значительно возрастает численность *Ix. persulcatus*. Случаи присасывания самок *H. japonica douglasi* у лиц, посещавших широколиственный лес, отмечены нами 28 III, 22 IV, 9 V и 30 V. Нередко нападение клещей этого вида на людей было замечено в условиях временного снегопада.

В ы в о д ы. 1. Наличие в природе спонтанно зараженных вирусом клещевого энцефалита клещей *H. japonica douglasi* N. и особенности биологии этого вида говорят о необходимости изучения его роли в эпидемиологии клещевого энцефалита в Приморье.

2. Особенного внимания, с нашей точки зрения, заслуживает изучение роли этого вида клещей в эпидемиологии наиболее ранних случаев заболеваний клещевым энцефалитом, которые наблюдаются в Приморском крае с первой декады апреля.

Владивостокский научно-исследовательский  
институт эпидемиологии, микробиологии и гигиены

Поступило  
3 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. Павловский, Паразитология Дальнего Востока, 1947. <sup>2</sup> Б. И. Померанцев, Иксодовые клещи (Ixodidae), Фауна СССР, Паукообразные, 4, в. 2, 1950.  
<sup>3</sup> Н. В. Рыжов, А. В. Козлова, Тр. Военно-медицинской акад. им. С. М. Кирова, 25, 1941.



К. М. СУХАНОВА

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА  
*PROTOPALINA CANEVI* SP. N.

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 II 1960)

В кишечнике обыкновенных чесночниц — *Pelobates fuscus* (Laur.), пойманных в окрестностях города Канева (УССР), обнаружен новый вид протоопалин, который мы назвали *Protoopalina canevi* sp. n. По морфологическим особенностям новый вид сильно отличается от других видов рода *Protoopalina*. Для изучения морфологии использовался живой материал, а также фиксированные препараты, окрашенные железным гематоксилином Гейденгайна (мазки и срезы).

Подобно *Protoopalina caudata* Zeller и *P. intestinalis* Stein, этот вид обитает в верхней части rectum чесночниц, образуя большие популяции. Каждая популяция состоит из нескольких тысяч особей. В течение большей части года, за исключением весны, когда протоопалины интенсивно размножаются, популяции состоят только из вегетативных особей (рис. 1). Последние обладают сильно удлинненным веретеновидным телом. Передний конец тела расширен и закруглен, а по направлению к заднему концу тело постепенно суживается. Задний конец узкий и длинный. Снаружи тело густо покрыто однородными ресничками. Реснички образуют продольные ряды.

Размеры вегетативных особей следующие: длина тела 290 — 485  $\mu$ , диаметр ядер 16 — 23  $\mu$ . Эктоплазма прозрачна, и в ней видны небольшие вакуоли. Эндоплазма более темная и обычно имеет зернистую структуру. В ней находятся многочисленные тельца овальной формы. Они называются эндоплазматическими тельцами и представляют образования типа митохондрий. Эндоплазма является местом локализации запасных питательных веществ: нейтрального жира и полисахаридов. Нейтральный жир располагается в виде многочисленных капель различного размера, которые окрашиваются в яркий оранжевый цвет насыщенным раствором судана III. Капли жира распределены по всей эндоплазме, но количество их наиболее велико в передней части тела. Полисахаридов обычно немного. Об этом свидетельствует довольно слабая окраска эндоплазмы по методу Бауэра, с помощью реакции ШИК (шифф-йодная кислота) и с помощью раствора Люголя. Преобладают полисахариды типа гликогена.

Ядер всегда два, и они располагаются в средней части тела на значительном расстоянии друг от друга. Форма ядер округлая или слегка овальная. Соединяющей нити между ядрами нет. Каждое ядро содержит нуклеолы различных размеров и формы (рис. 2). Окраска ядер производилась на мазках и срезах толщиной 5  $\mu$  по методу Фельгена, метиловым зеленым — пиронином и толуидиновым синим по Браше, а также галлоцианином. По методу Фельгена ядра окрашиваются исключительно слабо, и такая же слабая окраска получается с метиловым зеленым, что свидетельствует об очень небольшом количестве ДНК. Небольшое количество ДНК обнаружено также в ядрах ряда других опалинид (<sup>4</sup>, <sup>2</sup>). Нуклеолы окрашиваются исключительно интенсивно с помощью пиронина, толуидинового синего, галлоцианина и железного гематоксилина Гейденгайна. Нуклеолы содержат РНК, и,

судя по интенсивности окраски, количество РНК в них очень велико. Кроме нуклеол РНК локализуется также в эндоплазме, о чем можно судить по ярко выраженной пиронинофилии эндоплазмы, и особенно тех ее участков, где располагаются ядра. Контролем при этом служила обработка препаратов рибонуклеазой.



Рис. 1. Вегетативные особи *P. sapevi*. Железный гематоксин Гейденгайна. Ок. 15, об. 20×. Репрод. 2 : 3

*P. sapevi* имеет годичный жизненный цикл, тесно связанный с жизненным циклом хозяев. Весной, когда чесночницы мечут икру, протоопалины интенсивно делятся. При делении образуются предцистные особи (рис. 3), которые по форме тела и строению сходны с вегетативными, но размеры их во много раз меньше (длина тела 30 — 60 м, диаметр ядер 4 — 6 м). Предци-



Рис. 2. Ядро *P. sapevi*. Железный гематоксин Гейденгайна. Ок. 15, об. 60×



Рис. 3. Предцистные особи *P. sapevi*. Железный гематоксин Гейденгайна. Ок. 10, об. 90×. Репрод. 2 : 3



Рис. 4. Цисты *P. sapevi*. Фельген. Ок. 10, об. 90×. Репрод. 2 : 3

стные особи обладают одним или двумя ядрами. Они инцистируются в просвете кишечника. По внешнему виду предцистные особи сходны с таковыми *P. intestinalis*, но отличаются более вытянутым задним концом тела.

Цисты округлые или слегка овальные (рис. 4). Диаметр цист 22 — 30 м. Снаружи цисты покрыты довольно тонкой прозрачной оболочкой. Огромное большинство цист содержит по одному ядру, но встречаются и двуядерные цисты. Диаметр ядер 5 — 6 м. Цисты выводятся из кишечника в окружающую воду и ими заражаются головастики чесночниц.

В целом жизненный цикл *P. sapevi* во многом сходен с таковым *P. intestinalis*.

Меткаф (<sup>56</sup>) описал также два вида протоопалин — *P. filiformis* Metc. и *P. limnocharis* Nie, которые по форме тела несколько напоминают *P. sapevi*. Но по размерам тела, форме ядер и их строению и расположению между

тими видами имеются большие различия. Кроме того, каждый из видов встречается у разных хозяев с совершенно разными ареалами. У Баниной (1), Вах (6), Буассона (3) и других авторов также отсутствует описание видов протоопалин, которые можно было бы отождествить с *P. sapevi*. *P. sapevi* встречается только у *Pelobates fuscus*, у других амфибий она пока не обнаружена.

Институт цитологии  
Академии наук СССР

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Банина, Уч. зап. Лен. гос. ун-ва, 1952, стр. 141. <sup>2</sup> К. М. Су-  
жанова, Уч. зап. Лен. гос. пед. инст. им. Герцена, 1953, стр. 91; Цитология, 1, № 3  
(1959). <sup>3</sup> Ch. Boisson, Ann. sci. natur. Zool. et biol. anim., 19, № 4 (1957); Bull. Inst.  
Franc. Afrique Noire, A, 21, № 1 (1959). <sup>4</sup> S. Konsuloff, Arch. Protistenkunde, 71  
(1930). <sup>5</sup> M. Metkalf, a) Smith. Inst. Un. St. Nat. Mus. Bull., 120 (1923); 6) Proc.  
Un. St. Nat. Mus., 87, № 3077 (1940). <sup>6</sup> T. Wach, Acta parasitol. polon., 1, № 9—18  
(1953).





# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

Том 132

### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

#### I. МАТЕМАТИКА

- М. Березанский. Энергетические неравенства для некоторых классов уравнений смешанного типа . . . . . 9
- С. Буслаев и Л. Д. Фаддеев. О формулах следов для дифференциального сингулярного оператора Штурма — Лиувилля . . . . . 13
- С. Виноградов. Об одном методе решения задачи Пуанкаре для аналитических функций . . . . . 17
- Р. Волевич. Об общих системах дифференциальных уравнений . . . . . 20
- В. Гольдберг. Сопряженные сети с параболическими конгруэнциями осей . . . . . 24
- Б. Капилевич. О формулах связи для сингулярных задач Трикоми . . . . . 28
- Г. Костюченко. Оценка резольвент сингулярных эллиптических операторов . . . . . 32
- Н. Кружков. О задаче Коши в целом для некоторых нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка . . . . . 36
- П. Нижник. Задача рассеивания при нестационарном возмущении . . . . . 40
- В. Овсянников. Об отыскании группы линейного дифференциального уравнения второго порядка . . . . . 44
- В. Островский. О связи роста мероморфной функции с распределением ее значений по аргументам . . . . . 48
- Н. Тюрин. О когомологиях комплексных однородных многообразий . . . . . 52
- Я. Урм. Некоторые замечания об асимптотическом поведении решений разностных уравнений . . . . . 56
- В. Успенский. Свойства классов  $W_r^r$  с дробной производной на дифференцируемых многообразиях . . . . . 60
- В. Федорюк. Асимптотика функции Грина задачи Коши для корректных по Петровскому систем с двумя переменными при  $t \rightarrow +0$ ,  $x \rightarrow \infty$  . . . . . 63
- А. Шаршанов. О системах обыкновенных дифференциальных уравнений с явной периодической зависимостью от аргумента . . . . . 67
- И. Ф. Шарыгин. О применении теоретико-числовых методов интегрирования в случае непериодических функций . . . . . 71
- В. А. Щельнов. О многозначных линейных операторах в локально выпуклом пространстве . . . . . 75
- К. И. Бабенко. О приближении периодических функций многих переменных тригонометрическими многочленами . . . . . 247
- И. Г. Глобенко. Теоремы вложения для области с нулевыми угловыми точками . . . . . 251
- М. М. Глухов. К проблеме изоморфизма структур . . . . . 254
- Ю. Б. Ермолаев. Одновременное приведение пары билинейных форм к каноническому виду . . . . . 257
- Ю. И. Журавлев. Об алгоритмах упрощения дизъюнктивных нормальных форм . . . . . 260
- Р. С. Исаханов. Об одном классе сингулярных интегро-дифференциальных уравнений . . . . . 264
- Я. И. Канель. О поведении решений задачи Коши при неограниченном возрастании времени для квазилинейных уравнений, встречающихся в теории горения . . . . . 268
- В. Б. Кудрявцев. Теорема полноты для одного класса автоматов без обратных связей . . . . . 272
- В. Б. Лидский. О суммируемости рядов по главным векторам несамосопряженных операторов . . . . . 275
- Б. Я. Липко. О смешанной задаче с косой производной для параболического уравнения второго порядка . . . . . 279
- В. И. Мацаев. О росте целых функций, допускающих некоторые оценки снизу . . . . . 283
- С. Н. Мергелян. О наилучших приближениях с весом на прямой . . . . . 287
- В. П. Михайлов. Решение смешанной задачи для параболической системы методом потенциалов . . . . . 291
- В. П. Паламонов. О регуляризации и проблеме деления . . . . . 295
- О. В. Сарманов. Псевдонормальная

корреляция и ее различные обобщения . . . . .	299	Г. А. Маланьина. Полупрямые произведения циклических $p$ -групп . . . . .	76
Р. М. Тригуб. Приближение функций с данным модулем гладкости на внешности отрезка и полуоси . . . . .	303	Л. Д. Мешалкин. Нижняя оценка для скорости сближения распределений сумм с совокупностью неограниченно делимых законов . . . . .	76
А. Архангельский. О внешних базах множеств, лежащих в бикомпактах . . . . .	495	О. В. Сарманов. Собственные корреляционные функции и их применения в теории стационарных марковских процессов . . . . .	76
А. Л. Гаркави. О пространствах линейных операторов . . . . .	497	И. М. Соболев. Функции многих переменных с быстро сходящимися рядами Хаара . . . . .	77
А. Е. Гельман. Теоремы о невяной абстрактной аналитической функции . . . . .	501	В. Н. Фунтаков. О разложении по собственным функциям несамосопряженного дифференциального оператора произвольного четного порядка на полуоси $(0, \infty)$ . . . . .	77
Ю. И. Журавлев. О невозможности построения минимальных дизъюнктивных нормальных форм функций алгебры логики в одном классе алгоритмов . . . . .	504	Чжао Чжэн. Решение задачи Дирихле на плоскости для уравнения эллиптического типа второго порядка методом разложения в ряд . . . . .	78
В. И. Зубов. Об эргодических классах рекуррентных движений . . . . .	507	С. Я. Альпер. Об $\epsilon$ -энтропии некоторых классов функций . . . . .	97
С. Г. Крейн. О понятии нормальной шкалы пространств . . . . .	510	А. Архангельский. О совпадении размерности $\text{ind } G$ и $\text{dim } G$ для бикомпактных групп . . . . .	98
П. И. Лизоркин. Граничные свойства функций из «весовых» классов . . . . .	514	К. И. Бабенко. О приближении одного класса периодических функций многих переменных тригонометрическими многочленами . . . . .	98
Ю. И. Любич. Почти-периодические функции в спектральном анализе операторов . . . . .	518	Г. В. Виразян. О спектре одного оператора и о задаче Дирихле для уравнения $\square^2 u + 4 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \square u + 2 \frac{\partial^4}{\partial t^4} =$ $= f(x, y, z, t)$ . . . . .	98
Ал. А. Марков. Об алфавитном кодировании . . . . .	521	С. А. Гальперн. Лакуны негиперболических уравнений . . . . .	99
А. С. Маркус. О базисе из корневых векторов диссипативного оператора . . . . .	524	М. М. Джрбашян и Р. М. Мартirosян. К общей теории биортогональных ядер . . . . .	99
В. П. Паламонов. Об условиях корректной разрешимости в целом некоторого класса уравнений с постоянными коэффициентами . . . . .	528	Л. Е. Евтушик. Производная Ли и дифференциальные уравнения поля геометрического объекта . . . . .	99
А. И. Перов. Периодические, почти-периодические и ограниченные решения дифференциального уравнения $\frac{dx}{dt} f(t, x)$ . . . . .	531	В. Кабайла. О некоторых задачах интерполяции в классе $H_p$ при $p < 1$ . . . . .	100
А. В. Погорелов. О сильно эллиптических уравнениях Монжа — Ампера . . . . .	535	М. Б. Капилевич. О смешанных краевых задачах для сингулярных уравнений гиперболического типа . . . . .	100
Л. С. Понтрягин и Л. В. Родыгин. Периодические решения одной системы обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром при производных . . . . .	537	Н. М. Коробов. Свойства и вычисление оптимальных коэффициентов . . . . .	100
К. К. Шукин. О $RI$ -разрешимом радикале групп . . . . .	541	А. Ф. Лаврик. К бинарным гипотезам теории простых чисел по методу И. М. Виноградова . . . . .	101
В. И. Близниакс. Конгруенция центроидальных геодезических кривых метрического пространства линейных элементов . . . . .	735	В. И. Лебедев. Оценка погрешности метода сеток для двумерной задачи Неймана . . . . .	101
П. С. Бондаренко. О численном продолжении решения задачи с начальными условиями для обыкновенных дифференциальных уравнений . . . . .	739	А. Ф. Леонтьев. О выпуклости области регулярности решения дифференциального уравнения бесконечного порядка . . . . .	101
И. И. Данилюк. Об общем представлении решений осесимметрической стационарной задачи . . . . .	743	В. Э. Лянце. Условия замкнутости сужения самосопряженного оператора . . . . .	102
М. М. Джрбашян и А. Б. Нерсисян. Разложение по специальным биортогональным системам и краевые задачи для дифференциальных уравнений дробного порядка . . . . .	747	М. А. Наймарк. О тензорном произведении представлений дополнительной серии собственной группы Лоренца . . . . .	102
Е. В. Золотарева. Задача Дирихле для одного класса эллиптических систем . . . . .	751	С. П. Новиков. О некоторых задачах топологии многообразий, связанных с теорией пространств Тома . . . . .	103
В. Ф. Короп. Обратная задача рассеяния для уравнений с особенностью . . . . .	754	Б. Пасынков. О совпадении различных определений размерности для	
Н. А. Лебедев. Принцип площадей в задаче о неналегающих областях	758		



локально бикомпактных групп . . . . .	1035	Р. И. Подловченко. О системе понятий программирования . . . . .	1287
Д. Л. Родин. О задаче Римана на замкнутых римановых поверхностях . . . . .	1038	Г. Г. Стецюра. Новый принцип построения запоминающих устройств . . . . .	1291
Б. М. Соболев. Точная оценка погрешности многомерных квадратурных формул для функций класса $S_p$ . . . . .	1041		
В. В. Шабат. К теории квазиконформных отображений в пространстве . . . . .	1045		
В. Аржанов. О нелинейной краевой задаче типа задачи Римана . . . . .	1227		
К. И. Бабенко. О некоторых классах пространств бесконечно дифференцируемых функций . . . . .	1231		
И. Е. Бурмистрович. Вложение аддитивной категории в категорию с прямыми произведениями . . . . .	1235		
В. Вирабян. О спектральной эквивалентности двух операторов, порожденных одним классом систем дифференциальных уравнений типа С. Л. Соболева . . . . .	1238		
М. И. Вишик и Л. А. Люстерник. О начальном скачке для нелинейных дифференциальных уравнений, содержащих малый параметр . . . . .	1242		
А. А. Дезин. Граничные задачи для инвариантных эллиптических систем . . . . .	1247		
М. М. Джрбашян и Р. М. Мартirosян. Проблема моментов и биортогонализации ядер . . . . .	1250		
В. Ю. Крылов. О некоторых свойствах распределения, отвечающего уравнению $\frac{\partial u}{\partial t} = (-1)^{q+1} \frac{\partial^2 q u}{\partial x^2 q}$ . . . . .	1254		
А. Ф. Лаврик. К распределению простых чисел $K$ -близнецов . . . . .	1258		
В. Г. Лемлейн. Проективные и проективно-метрические перенесения в многообразиях с аффинной связностью и в римановых пространствах . . . . .	1261		
Л. А. Маркушевич. Структура колец непрерывных функций на окружности с двумя образующими . . . . .	1265		
В. Пономарев. Нормальные пространства как образы нульмерных . . . . .	1269		
Л. В. Сабинин. О явном выражении форм связности квазисимметрического пространства через значения тензоров кривизны и кручения в некоторой точке . . . . .	1273		
Любомир Н. Чакалов. Об областях одностолности некоторых классов аналитических функций . . . . .	1277		
Г. Шутов. Определяющие соотношения конечных полугрупп частичных преобразований . . . . .	1280		

## II. КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

В. Яблонский, А. М. Гильман, И. В. Котельников и П. М. Потылицын. Устройство для исследования алгоритмов регулирования уличного движения . . . . .	78
М. Николаева. О строении алгоритма независимого грамматического анализа русского языка . . . . .	1049
Х. Зарипов. Об алгоритмическом описании процесса сочинения музыки . . . . .	1283

## III. МЕХАНИКА

И. И. Артоболевский. Об одном классе шатунных кривых . . . . .	82
Г. И. Баренблатт и Ю. П. Желтов. Об основных уравнениях фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах . . . . .	545
Г. Е. Кузмак. К вопросу о пространственном движении осесимметричного твердого тела около неподвижной точки под воздействием моментов, медленно изменяющихся во времени . . . . .	549

## IV. ГИДРОМЕХАНИКА

И. В. Петухов. О численном интегрировании уравнений ламинарного пограничного слоя . . . . .	307
Д. А. Эфрос. Проницаемость пористых сред при фильтрации газированной жидкости . . . . .	311
Д. А. Эфрос и И. Ф. Куранов. О расчетах течений газированной жидкости при двухпараметрической характеристике проницаемостей . . . . .	553
Г. А. Тирский. Оплавление полубесконечного тела в плоском и осесимметричном потоке несжимаемого газа . . . . .	785
Ф. И. Франкл. О существовании слабого решения прямой задачи теории обтекания профиля звуковым потоком в первом приближении . . . . .	789

## V. АСТРОНОМИЯ

В. В. Виткевич, А. Д. Кузьмин, Р. Л. Сороченко и В. А. Удальцов. Радиоастрономические наблюдения второй советской космической ракеты . . . . .	85
А. А. Никитин. Об одной возможной оценке температур горячих звезд по характеру эмиссионного спектра NIII . . . . .	89

## VI. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Н. Говорун. О единственности решения интегральных уравнений теории антенн (первого рода) . . . . .	91
А. С. Кронрод. О численном решении уравнения магнитного поля в железе с учетом насыщения . . . . .	95
Л. А. Халфин. О связи между законом распада и моментом первого порядка энергетического распределения . . . . .	1051

## VII. ФИЗИКА

Е. Ф. Гросс и А. А. Каплянский. Оптическая анизотропия кубических кристаллов, вызванная явлением пространственной дисперсии. Квадратное экситонное поглощение света в закиси меди . . . . .	98
---	----

В. В. Ключин. Влияние нейтронного облучения на кривую намагничивания монокристаллов кремнистого железа . . . . .	102	кой температуры с коническими пучками . . . . .	1051
Г. С. Голицын. Флуктуации магнитного поля и плотности тока в турбулентном потоке слабо проводящей жидкости . . . . .	315	О. П. Максимова и Э. И. Эстерин. О явлении фазового наклепа аустенита . . . . .	1301
Р. Г. Аннаев и А. Алланазаров. Анизотропия гальваномагнитного эффекта в кристалле германия $n$ -типа при температурах переходной области проводимости . . . . .	557	Д. Е. Темкин. О скорости роста кристаллической иглы в переохлажденном расплаве . . . . .	1301
М. В. Буйков. Обобщение метода Горькова на случай электронно-фононного взаимодействия . . . . .	561		
М. В. Волькенштейн и Ал. М. Ельяшевич. Модельная термодинамическая теория поликонденсации дезоксирибонуклеиновой кислоты . . . . .	565		
Е. Е. Тареева. К вопросу о вычислении свободной энергии для газа малой плотности . . . . .	568		
Х. И. Амирханов, Р. И. Баширов и Ю. Э. Закиев. Гальваномагнитные явления в $n$ -InSb в импульсных магнитных полях . . . . .	793		
С. В. Вонсовский, А. А. Бердышев, Ю. А. Изюмов, В. В. Карпенко и Ю. Я. Поляк. Об обменном взаимодействии внутренних и внешних электронов в переходных металлах . . . . .	797		
Ф. М. Гальперин. О числе $3d$ -электронов переходных металлов . . . . .	801		
С. В. Стародубцев, Л. П. Хизниченко и И. А. Доморяд. Изменение упругих констант кварцевых нитей под действием гамма-излучения $Co^{60}$ . . . . .	803		
Д. Н. Зубарев. К теории сверхпроводимости . . . . .	1055		
Б. Л. Лившиц. Об ускоренном «уточнении» корней вековых уравнений» по методу Маянца . . . . .	1295		
Е. К. Пуцейко. Кинетика фотопроводимости фталоцианинов . . . . .	1299		

## VIII. ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Л. Калихман и Я. С. Уманский. Изучение начальных стадий возникновения диффузионной пористости в сплавах Л62 и Н80Х20 методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей . . . . .	108		
В. А. Ильин. О генерировании импульсных колебаний стабильной частоты . . . . .	323		
А. С. Каган и Я. С. Уманский. Аномалии теплового фактора рассеяния рентгеновских лучей сплавами $Ni - Cr, Cu - Zn$ и $Ni - V$ . . . . .	326		
К. Б. Карандеев, Л. Я. Мизюк и Л. Д. Гик. О частотной полосе усилителей постоянного тока с преобразованием . . . . .	329		
А. А. Пресняков и Л. И. Даутова. Об аномалиях свойств цинка . . . . .	333		
А. А. Вертман и А. М. Самарин. Вязкость жидкого никеля и его сплавов с медью . . . . .	572		
Л. Ф. Верещагин, В. А. Галактионов, А. А. Семерчан и В. Н. Слесарев. Аппаратура высокого давления и высо-			

## IX. ГЕОФИЗИКА

И. М. Имянитов и Е. В. Чубарина. Структура электростатического поля в свободной атмосфере по данным исследований во время Международного геофизического года . . . . .	101
И. А. Кибель. Конечноразностная схема решения полной системы уравнений краткосрочного прогноза погоды и соотношения квазигеострофичности . . . . .	319
А. С. Гурвич. Экспериментальное исследование частотных спектров вертикальной компоненты скорости ветра в приземном слое атмосферы . . . . .	806
А. Т. Донабедов, В. А. Сидоров, К. В. Тимарев и Л. Н. Торховская. К вопросу о соотношениях между скоростями современных вертикальных движений земной коры, геофизическими полями и геоструктурными элементами . . . . .	810
В. Н. Табулевич. О некоторых случаях возбуждения микросейсм в Атлантическом и Тихом океанах . . . . .	814
К. И. Грингауз, В. Г. Курт, В. И. Мороз и И. С. Шкловский. Ионизованный газ и энергичные электроны в окрестности Земли и в межпланетном пространстве . . . . .	1062
К. И. Грингауз и В. А. Рудаков. Измерение электронной концентрации в ионосфере по вращению плоскости поляризации радиоволн, излучаемых с ракет . . . . .	1311

## X. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. Дворянкина и З. Г. Пинскер. Электронографическое исследование $Fe_3O_4$ . . . . .	110
А. В. Аблов и Т. И. Малиновский. Строе-ние продуктов присоединения ароматических аминов к галогенидам кадмия . . . . .	336
А. А. Чернов. К теории неравновесного захвата примесей при росте кристаллов . . . . .	818

## XI. ХИМИЯ

А. К. Арен, О. Я. Нейланд и Г. Я. Ванаг. О структуре 2- $n$ -нитрофенилиндиандиона-1,3 . . . . .	115
О. Н. Качинская, С. Х. Тогоева, А. П. Мещеряков и С. М. Скуратов. Теплоты сгорания 1,1-диметил-2-алкилциклопропанов . . . . .	119
И. Л. Куняниц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фросин и Я. М. Кисель. Взаимодействие фторолефинов с фтористым нитрозилем . . . . .	125

К. Коробицына и К. К. Пивницкий. Новый метод синтеза 2,2,6,6-тетраалкилтетрагидропирандионов-3,5 . . .	127	ви гидридсиланов с олефинами в присутствии пентакарбонила железа . . .	374
Л. Либерман, Т. В. Васина и Б. А. Казанский. О пространственной конфигурации стереоизомерных 1,4-диизопропилциклогексанов . . .	130	И. И. Черняев, Н. С. Николаев и Е. Г. Ипполитов. Новые пути получения гексафторплатинатов. Фторирование трифторидом хлора . . .	378
Н. Мочалов и Г. Г. Гильманшин. Полярографическое поведение борогидридов натрия, калия и лития . .	134	А. А. Баландин и П. Тетени. О влиянии природы металлов на их каталитическую активность. . . . .	577
С. Онищенко и Н. И. Аронова. Цис-и транс-1-галоидбутadiены и их отношение к диеновому синтезу . .	138	М. И. Батуев, А. С. Онищенко, А. Д. Матвеева и Н. И. Аронова. Оптическое исследование геометрической и поворотной изомерии некоторых диенов . . . . .	581
Я. Постовский, Н. Ф. Казаринова, Г. Б. Афанасьева и Н. И. Лагош. Новые эфиры дитиокарбаминовых кислот . . .	141	И. Ф. Бельский, Н. И. Шуйкин и Р. А. Караханов. Термическая дегидрогенизация 2,5-дигидрофуранов. . . . .	585
И. Санин, М. Г. Воронков, Е. С. Шепелева и Б. И. Ионин. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с хинонами . . . . .	145	И. Б. Берсукер. К вопросу о симметрии комплексных соединений . . . . .	587
Х. Фрейдлина, Цао И и Е. Ц. Чуковская. Взаимодействие гидросиланов с акрилонитрилом в присутствии пентакарбонила железа и хлористого никеля . . . . .	149	Р. Н. Волков и С. В. Завгородний. Кинетические особенности жидкофазного автоокисления изопропилкислотов . . . . .	591
Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева и Л. А. Каютенко. Синтез и превращения триалкилсиллилэтинилвинилалкиловых эфиров . . . . .	153	Е. Т. Денисов и В. В. Харитонов. Окисление циклогексанола озонированным кислородом . . . . .	595
Ю. А. Багаряцкий и Л. Е. Ивановская. Вид диаграммы состояния сплавов Ni — NiAl — Mo . . . . .	339	Н. А. Китросский и В. А. Исмаильский. Спектры поглощения растворов диметиламиностирилпроизводных акридина в нитробензоле . . . . .	598
О. К. Богданова, А. А. Баландин и И. П. Беломестных. Каталитическая дегидрогенизация изопропилбензола . . .	343	И. Л. Кнунянц и Г. А. Сокольский. Новая перегруппировка тригалогеноацетгидроксамовых кислот . . . . .	602
В. Г. Болдырев, К. А. Гар и Н. В. Евтеева. Эфиры тиосульфокислот — новые фунгицидные средства . . . . .	346	В. Н. Кост, Т. Т. Сидорова, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов. Гомолитическое присоединение бромистого водорода к 1-фтор-1,1-дихлорпропену . . .	606
В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов и Б. М. Пирятинский. Получение винилфенолов при каталитическом крекинге некоторых диоксидиарилалканов . . . .	349	И. И. Кухтенко. Исследование механизма антрациловой перегруппировки с помощью изотопа кислорода O <sup>18</sup> . . .	609
М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин и Б. С. Эльянов. К вопросу о связи между кристаллизацией альдегидов и образованием на них полимеров типа полиоксиметиленов . . . . .	353	И. Ф. Луценко и З. С. Крайц. Арбузовская перегруппировка виниловых эфиров фосфористой и фенилфосфинистой кислот . . . . .	612
И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская и В. Н. Фросин. Перегруппировка $\alpha$ , $\alpha$ -дифторалкилазидов . . . . .	357	М. А. Мацканова и Г. Я. Ванаг. Некоторые производные 1-тионафтенон-3-диоксида-1 . . . . .	615
В. В. Коршак, С. Л. Сосин и В. П. Алексеева. О получении новых типов линейных полимеров реакцией полирекомбинации . . . . .	360	В. А. Пономаренко, Е. П. Захаров, Н. А. Задорожный и А. Д. Петров. Об особенностях эффекта сильных групп. Хлорирование алкилхлоркремний гидридов . . . . .	619
Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Ю. И. Дергунов и О. С. Дьячковская. О некоторых случаях реакции перераспределения радикалов в органических соединениях свинца, олова и кремния . . .	364	К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и М. Г. Дмитриева. Гидролиз <i>n</i> -нитрофениловых эфиров глицина, глицилглицина и диглицилглицина и их карбобензоксипроизводных . . . . .	623
М. И. Розенгарт, А. А. Слинкин и А. М. Рубинштейн. Структура и каталитические свойства хромосиликагельных катализаторов . . . . .	367	В. М. Потапов и А. П. Терентьев. К вопросу о таутомерии амидов . . . . .	626
А. В. Топчиев, Н. Н. Капцов и Л. Н. Залесская. Нитрование ацетата параксидифенилдиметилметана в присутствии мочевины . . . . .	371	А. В. Топчиев и Е. Л. Фанталова. Взаимодействие непредельных нитросоединений с органическими основаниями . . .	628
Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, Цао И и А. Н. Несмеянов. Образование непредельных кремнийорганических соединений при взаимодейст-		В. С. Абрамов и Н. А. Ильина. Реакции альдегидов и кетонов с амидами фосфористых кислот . . . . .	823
		М. С. Барвинок, В. С. Куприн, В. В. Мазурек и Г. И. Семенов. Физико-химическое исследование процесса образования фурфурол-анилиновых смол . . . . .	826



В. И. Гунар и С. И. Завьялов. Новый синтез фитола . . . . .	829	Э. Г. Перевалова и О. А. Несмеянова. Получение диферроценила по реакции Ульмана . . . . .	1093
Б. А. Казанский, Г. М. Панченков и В. И. Лазарев. Гидрирование 2-метилбутена-1 в присутствии платиновой черни в среде дейтерированного спирта . . . . .	832	А. А. Петров и В. А. Кормер. О присоединении литийдиалкилфосфидов к венилацетиленовым углеводородам . . . . .	1095
И. Л. Кнуянц, Н. Е. Голубева и О. В. Кильдишева. Канцеролитические пептиды направленного действия . . . . .	836	А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Ли Гуан-лиан. Взаимодействие кремнегидридов с $\alpha$ - и $\beta$ -хлорнафталинами и <i>n</i> -дихлорбензолом. Пиролиз этилхлорсиланов в присутствии хлористых арилов . . . . .	1099
Н. С. Козлов и З. А. Абрамова. Каталитические конденсации шиффовых оснований из 4-аминодифенила и ароматических альдегидов с жирноароматическими кетонами . . . . .	839	В. И. Петросян, Р. В. Косырева, А. Д. Степухович и Г. В. Шулькевич. О составе продуктов и кинетике инициированного добавками окиси этилена крекинга бутанов . . . . .	1103
И. Ф. Луценко и М. Кирилов. Фосфорилированные хлорвинилкетоны. Первичные продукты реакции пятихлористого фосфора с эналацетатами . . . . .	842	А. В. Семеновский, В. А. Смит и В. Ф. Кучеров. О механизме циклизации псевдоионона . . . . .	1107
С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, И. С. Корсакова и К. К. Бабиевский. Изомеризация тетрагидроалканов . . . . .	846	Д. В. Сокольский и Л. П. Дунина. Сравнительное гидрирование пропиоловокислого натрия на катализаторах Pt, Pd, Ni . . . . .	1111
В. В. Патрикеев, А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Ю. С. Мардашев и Г. И. Максимова. Селективность действия адсорбента, сформованного в присутствии бактерий, в отношении оптических изомеров . . . . .	850	Викт. И. Спицын и В. Я. Кабанов. Исследование механизма образования высокомолекулярных соединений вольфрама дилатометрическим и спектrophотометрическим методами . . . . .	1114
Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова и И. Г. Лукьянова. Ферроценсульфиновые кислоты . . . . .	853	М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова и Б. В. Лопатин. Виниловые соединения в диеновом синтезе. Стереоспецифическая направленность диенового синтеза виниларильных эфиров с циклопентадиеном в зависимости от температуры . . . . .	1118
М. А. Прянишникова, Г. М. Дугачева, А. Ф. Платэ и А. Г. Аникин. Исследование температур кристаллизации бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 и циклогептатриена и их смесей . . . . .	857	А. Е. Агрономов и В. Н. Лузиков. Исследование каталитических свойств пирофорного марганца . . . . .	1315
Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Г. К. Василевская. Каталитическое превращение 2-алкил-5-ацилфуранов в алкилфенолы . . . . .	861	Л. Б. Дашкевич. Получение малоновой кислоты и ее эфиров с помощью недокиси углерода . . . . .	1319
Н. В. Аксельруд. Правило постоянства произведения активностей простых (гидратированных) ионов металла и гидроксоионов в гетерогенной системе $M^{n+} - M(OH)_{n+m}^{m-} - M(OH)_n - H_2O$ . . . . .	1067	З. Н. Парнес, В. И. Зданович и Д. Н. Курсанов. О передаче влияния заместителей различными сопряженными системами . . . . .	1322
А. А. Гринберг и Ю. Н. Кукушкин. О кинетике гидролиза некоторых комплексных соединений Pt (IV) . . . . .	1071	Н. Н. Суворов, Л. В. Соколова, В. М. Рыжкова и Д. М. Зайкина. Микробиологическое дезацетилирование 21-ацетатов кортикостероидов . . . . .	1325
М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров и Д. З. Брайнина. Восстановление феррита марганца водородом и графитом . . . . .	1074		
Л. И. Захаркин и В. В. Корнева. Некоторые превращения циклододекатриена-1,5,9 . . . . .	1078		
А. К. Зефирова, Н. Н. Тихомирова и А. Е. Шилов. О строении некоторых продуктов взаимодействия алюминийалкилов с производными титана IV . . . . .	1082		
И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина и О. В. Ожимкова. Влияние фактора времени на характер диаграммы состав—жаропрочность сплавов пятикомпонентной системы Ni—Cr—W—Ti—Al . . . . .	1086		
А. П. Крешков, Л. Н. Быкова и Н. А. Мхитарян. Потенциометрический метод титрования кислот четвертичными аммониевыми основаниями . . . . .	1090		

## XII. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. Бахши, А. И. Гельбштейн и М. И. Темкин. Дополнительные данные по равновесию синтеза этилового спирта . . . . .	157
Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович и А. У. Шелег. Об определении распределения электронной плотности в кристаллах . . . . .	160
Г. И. Фукс. О механизмах действия нейтральных электролитов на связь частиц в коагуляционной структуре . . . . .	164
Г. В. Белугина, В. В. Константинова, С. Х. Закиева и П. А. Ребиндер. Исследование гелеобразующей способности олеатов алюминия в бензоле . . . . .	380
А. И. Гельбштейн, Ю. М. Бахши и М. И. Темкин. Кинетика парофазной гидратации этилена на фосфорно-кислотном катализаторе . . . . .	384
А. Я. Гохштейн и А. Н. Фрумкин. Авто-	

колебания при восстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ на ртути . . . . .	388	сублимации химических реакций при радиоллизе растворов органических дисульфидов . . . . .	1136
Ф. Кургаев. О вязкости суспензий . . . . .	392	С. Д. Левина, К. П. Лобанова и Н. А. Плате. Электрические свойства систем, состоящих из полимеров и металлов . . . . .	1140
Е. Никитин. О механизме межмолекулярного обмена энергией при диссоциации двухатомного газа . . . . .	395	Д. П. Тимофеев и И. Т. Ерашко. Зависимость коэффициента диффузии от величины адсорбции на активных углях . . . . .	1144
Н. Н. Плаксин и Р. Ш. Шафеев. Влияние некоторых полупроводниковых свойств поверхности на взаимодействие кантогената с галенитом . . . . .	399	К. С. Шифрин и А. Я. Перельман. Кинетика перегонки в переохлажденной системе . . . . .	1148
Б. Ратинов и О. М. Толес. О спонтанной кристаллизации диссоциированных солей . . . . .	402	С. Г. Энтелис, К. С. Казанский и Н. М. Чирков. Термодинамика протонизации изобутилена . . . . .	1152
Викт. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, А. К. Пикаев и П. Я. Глазунов. Действие электронов высокой энергии на комплексные соединения платины . . . . .	406	В. В. Александров и Ю. А. Ершов. Свободная энергия КД в этаноле и ацетоне . . . . .	1327
Н. Д. Томашов и Н. И. Исаев. Изучение анодных процессов при коррозионном растрескивании металлов . . . . .	409	А. С. Баберкин, Н. П. Крушинская и М. А. Проскурнин. Влияние твердых веществ на процесс разложения $CCl_4$ в водном растворе под действием гамма-излучения . . . . .	1329
И. Вилесов. Потенциалы ионизации органических красителей и ряда сложных молекул в газовой фазе . . . . .	632	Ф. И. Вилесов. Фотоионизация паров соединений, молекулы которых содержат карбонильную группу . . . . .	1332
Н. Т. Кудрявцев, Р. Г. Головчанская и Н. К. Барабошкина. Катодный процесс при электроосаждении титана из водных растворов . . . . .	636	Н. И. Горбань и А. Б. Налбандян. Определение констант скоростей элементарных реакций атомов водорода с углеводородами . . . . .	1335
Т. И. Попова, В. С. Багоцкий и Б. Н. Кабанов. Анодная пассивация цинка в щелочных растворах . . . . .	639	В. М. Зайцев, П. Ф. Похил и К. К. Шведов. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва . . . . .	1339
Викт. И. Спицын, Е. А. Торченкова и И. Н. Глазкова. Влияние радиоактивного излучения твердого тела на процессы его растворения . . . . .	643	В. П. Карпов и А. С. Соколик. О влиянии давления на скорость ламинарного и турбулентного горения . . . . .	1341
В. В. Азатян, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян. Определение констант скорости реакции атомарного кислорода с молекулярным водородом . . . . .	864	Б. А. Кузнецов и Н. Д. Елкина. О механизме гетерогенного обмена ацетона и $H_2O$ в газовой фазе . . . . .	1344
Т. П. Биринцева и Б. Н. Кабанов. О строении двойного электрического слоя на платине . . . . .	868	Р. В. Кучер, С. Д. Казьмин и В. Д. Енальев. О возможности повышения выхода гидроперекиси при иницировании окисления кумола перекисью водорода . . . . .	1348
Г. З. Гочалиев, Ц. И. Залкинд и В. И. Веселовский. Потенциал платинового электрода в облучаемом растворе серной кислоты . . . . .	872	С. Г. Майрановский. Полярографические каталитические волны водорода и адсорбция катализатора . . . . .	1352
А. В. Киселев и Д. П. Пошкус. Статистико-термодинамический расчет адсорбционного равновесия аргона на графите . . . . .	876	И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфайн и Н. С. Кругликова. Синтез специфических силикатов путем модифицирования их поверхности . . . . .	1356
Д. В. Кокоулина, П. И. Долин и А. Н. Фрумкин. Действие излучения на потенциал платинового электрода в растворе серной кислоты . . . . .	880	Ю. В. Плесков. Роль неосновных носителей тока в процессе анодного растворения германия . . . . .	1360
В. И. Ошеров. Об эффекте взаимного влияния адсорбированных частиц . . . . .	884	И. В. Салли и И. С. Мирошниченко. Некоторые особенности кристаллизации сплавов эвтектического типа при большой скорости охлаждения . . . . .	1364
М. С. Белецкий и М. И. Ерусалимский. О механизме защиты магния от окисления . . . . .	1122	Я. И. Турьян. Механизм изменения кислородного перенапряжения во времени на никелевом аноде при постоянной плотности тока . . . . .	1368
В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник и А. В. Гершингорина. Каталитическое окисление пропилена и акролеина на медном контакте . . . . .	1125	Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунин и В. А. Пучков. Природа водородной связи и ее влияние на электронные спектры молекул . . . . .	1372
Б. Б. Брандт и А. И. Розловский. Взрывной распад закиси азота . . . . .	1129	А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова и В. И. Гулев-	
В. М. Грязнов, В. И. Шимулис и В. Д. Ягодковский. Влияние адсорбции паров бензола на электропроводность прозрачных пленок платины различной поверхностной плотности . . . . .	1132		
В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян. Перенос энергии возбуждения и сен-			

ская. Дипольные моменты некото-  
рых галоидполинитроалканов . . . . . 1376

### XIII. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Г. В. Куколев и М. Т. Мельник. Влияние добавок  $\text{Sr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$  на микроструктуру портландцементного клинкера . . . . . 168
- Н. И. Максимова, Н. Н. Серб-Сербина, Н. И. Титков и А. С. Коржуев. К вопросу о механизме структурообразования в глинах при их электрохимическом закреплении . . . . . 413
- В. М. Мальцев и П. Ф. Похил. О сгорании дымогазовой смеси пороха . . . . . 646
- П. Г. Маслов. Некоторые физические характеристики алкилпроизводных бензола . . . . . 1156

### XIV. ГЕОЛОГИЯ

- Г. Л. Бельговский и Л. А. Эктова. Новые данные о геологии палеозойских образований хребтов Саур, Сайкан, Манрак и Восточный Тарбагатай . . . . . 172
- Иг. В. Васильев. Отпечатки растений из неогеновых отложений Белоруссии . . . . . 175
- И. Д. Гофштейн и В. П. Костюк. Новые данные о составе пистыньских конгломератов (Карпаты) . . . . . 178
- В. П. Боронин. Основные черты внутреннего строения докембрийского кристаллического фундамента Татарской АССР по данным гравитационной и магнитной съемки . . . . . 417
- О. С. Вялов, Б. Т. Голев, А. Н. Давыдов и А. А. Дубинский. Горизонты с нуммулитами в эоцене Бадкыза (Туркмения) . . . . . 421
- В. И. Лебединский и А. И. Шалимов. Верхнетриасовый вулканизм в Крыму . . . . . 425
- Б. К. Лихарев. О верхнепермских брахиоподах Южного Приморья и некоторых одновозрастных фаунах других районов Восточной Азии . . . . . 428
- Н. П. Малахова. К вопросу о возрасте колтубанских известняков на Южном Урале . . . . . 432
- М. В. Багдасарова, Л. П. Гроздилова, Н. С. Лебедева и Г. И. Теодорович. О стратиграфическом расчленении терригенных отложений нижнего карбона южной части Кизеловского бассейна . . . . . 649
- Н. А. Богданов. Общие черты строения палеозойского прогиба юго-западной части Колымского срединного массива . . . . . 652
- Н. И. Гриднев. Схема районирования аллювиально-пролювиальных отложений центральной и южной частей Средней Азии по их минерально-петрографическим ассоциациям . . . . . 655
- П. И. Дорощев. Об олигоценовой флоре Дунаевского яра на р. Тым в Западной Сибири . . . . . 659
- К. А. Клитин. О положении и возрасте некоторых толщ в зоне Главного разлома Восточного Саяна . . . . . 662
- О. Л. Эйно́р и М. В. Вдовенко. Стратотипический разрез нижнего намоу-

- ра (белеутинского горизонта) Центрального Казахстана . . . . . 666
- В. И. Аверьянов. О взаимосвязи зоогеографических провинций центральной и восточной частей Русской платформы в эйфельское время . . . . . 888
- В. С. Журавлев и В. И. Самодуров. Проявления вторичной соляной тектоники на открытых куполах восточной части Прикаспийской синеклизы . . . . . 891
- И. Н. Крылов. О развитии столбчатых ветвящихся строматолитов в рифее Южного Урала . . . . . 895
- В. Г. Лебедев. Основные морфоструктуры центральной части Азиатского континента . . . . . 899
- В. К. Маньковский и А. Ф. Ташилов. О взаимоотношениях между архейскими и протерозойскими образованиями в южной части Восточного Саяна . . . . . 903
- И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина и В. В. Хоментовский. Непрерывный карбонатный разрез ленского яруса нижнего кембрия Алтае-Саянской горной страны и его палеонтологическая характеристика . . . . . 1160
- Н. Г. Устинов. Строение и условия накопления продуктивных терригенных отложений горизонта Д-1 Туймазинского нефтяного месторождения . . . . . 1163
- В. Д. Баранов. Структурно-геологическая позиция рудных полей в Зырянском районе на Алтае . . . . . 1378
- Р. А. Камалетдинов. Возраст и стратиграфия зилаирской серии на западном склоне Южного Урала . . . . . 1382
- И. Г. Климова и Ю. В. Тесленко. Следы байосской и келловейской трансгрессий в пределах Западно-Сибирской низменности . . . . . 1385
- Р. Х. Липман. Микрофаунистическая характеристика саксаульской свиты верхнего эоцена в северном Приаралье . . . . . 1388
- А. А. Моссаковский. О предживетском перерыве и угловом несогласии в девоне Минусинских впадин . . . . . 1391
- А. С. Перфильев и Ю. Е. Молдаванцев. Пример несоответствия метаморфизма и стратиграфии (Полярный Урал) . . . . . 1395
- Е. Ф. Станкевич. Новые данные по стратиграфии отложений последнего межледникового для междуречья Адзвы и Коротайхи . . . . . 1399
- В. А. Черных. Детальная стратиграфия отложений визейского яруса бассейна реки Большой Шайтановки на Северном Урале . . . . . 1403
- А. И. Шалимов. Новые данные по стратиграфии верхнетриасовых и нижне- и среднеюрских образований юго-западной части Горного Крыма . . . . . 1407

### XV. ГИДРОГЕОЛОГИЯ

- Е. Ф. Станкевич. О формировании солевого состава воды, закачиваемой в нефтеносные пласты . . . . . 1167



## XVI. МИНЕРАЛОГИЯ

П. Сердюченко и В. А. Молева. Титаниды из архейских пород Южной Якутии . . . . .	181
Г. Дядченко и А. Я. Хатунцева. К минералогии и геохимии процесса выветривания ильменита . . . . .	435
Б. Александров. Кристаллическая структура ферсмита . . . . .	669
С. Макаров и В. И. Иванов. Кристаллическая структура метаотенита $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	673
С. Самсонова. О голэмквистите из Тувы . . . . .	907

## XVII. ПЕТРОГРАФИЯ

Н. Ильянская. Цеолитизация туфогенных песчаников березовской свиты . . . . .	185
К. Прошляков и Ю. М. Васильев. Петрографические особенности пермтриаса полуострова Бузачи . . . . .	188
А. А. Охупкин и В. Л. Чубугина. О пиропе и хромдиопсиде в базальтовых трубках Минусинского межгорного прогиба . . . . .	439
Б. Волкова. Об остатках листовой паренхимы в нижнемезозойских углях Казахстана . . . . .	677
М. А. Романова. О фотометрических свойствах песков пустынь Кара-Кум и Кызыл-Кум . . . . .	681

## XVIII. ГЕОХИМИЯ

Н. М. Караваев и Н. Ф. Будяк. Исследование так называемых гуминовых кислот пресноводных сапропелей . . . . .	192
И. Е. Старик, Л. Я. Атрашенков и А. Я. Крылов. О радиоактивном равновесии в гранитах Центрального Тянь-Шаня . . . . .	195
С. И. Данилевич. О достоверности возраста монацитов, определенного по урановому методу . . . . .	443
В. А. Головки. К распределению малых элементов в каменноугольных отложениях Центральных областей . . . . .	911
Л. Б. Колядин, Д. С. Николаев, С. М. Гращенко, Ю. В. Кузнецов и К. Ф. Лазарев. Формы нахождения урана в водах Черного моря . . . . .	915
С. М. Гращенко, Д. С. Николаев, Л. Б. Колядин, Ю. В. Кузнецов и К. Ф. Лазарев. Концентрация радия в водах Черного моря . . . . .	1174
С. В. Летунова. Сезонные изменения содержания витамина $\text{B}_{12}$ в иловых отложениях стоячих водоемов . . . . .	1173
Д. С. Николаев, О. П. Корн, К. Ф. Лазарев, Л. Б. Колядин, Ю. В. Кузнецов и С. М. Гращенко. Концентрация урана в водах Черного моря . . . . .	1411

## XIX. ПОЧВОВЕДЕНИЕ

А. М. Глобус. Экспериментальное исследование фазового состава влаги почв и грунтов, передвигающейся под влиянием градиента температуры . . . . .	918
--	-----

Р. Х. Айдинян. Радиоавтографирование почвенного профиля при изучении передвижения фосфатов в почвах . . . . .	1413
---	------

## XX. ОКЕАНОЛОГИЯ

А. К. Гейрих. Основные типы вертикального распределения копепоид в центральной части Тихого океана . . . . .	921
--	-----

## XXI. ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Г. И. Кармишина. О микрофауне плиоценовых отложений бассейна нижнего течения р. Урала . . . . .	925
Н. П. Кульков. Новый род спириферид из эйфельских отложений северовосточного склона Салаира . . . . .	929
А. К. Векуа. Своеобразная ископаемая лошадь из плейстоцена Ахалкалаки (юг Грузии) . . . . .	1417
С. В. Нужнов. Строматолиты позднемеловых и кембрийских отложений восточных склонов Алданского щита . . . . .	1421

## XXII. ЦИТОЛОГИЯ

Г. П. Георгиев и Ю. С. Ченцов. О структуре клеточного ядра. Экспериментальное электронномикроскопическое исследование изолированных ядер . . . . .	199
Ю. С. Ченцов. Электронномикроскопическое исследование индуцированной крысиной рабдомиобластомы . . . . .	447

## XXIII. ГИСТОЛОГИЯ

В. Л. Боровягин. Электронномикроскопическое исследование ультраструктуры миелиновой оболочки периферического нерва лягушки в различных условиях фиксации объекта . . . . .	203
М. П. Андреева. Липиды коры надпочечников в норме и при гипертонической болезни . . . . .	450
А. В. Зеленин. Изменения в цитовидной железе после удаления звездчатых симпатических узлов . . . . .	453
С. В. Зубряков. О некоторых своеобразных нервных клетках и окончаниях в периферических вегетативных узлах человека . . . . .	456
А. К. Агеев. О клеточном составе очагов экстремедуллярного кровотока в коже при лейкозах и осложнении лейкозов аутоиммунными гемолитическими анемиями . . . . .	685
А. А. Панов. Характер размножения нейробластов, клеток нейрилеммы и нейроглии в головном мозге гусеницы китайского дубового шелкопряда . . . . .	689
Ю. В. Наточин, Т. В. Крестинская и А. А. Бронштейн. Локализация действия дезоксикортикостерона в нефроне почки млекопитающих . . . . .	1177

- Т. А. Торопанова. Мутационный процесс в популяциях . . . . . 460
- М. Ф. Терновский и А. И. Терентьева. Роль прививок в повышении скрещиваемости видов *Nicotiana* . . . . . 932
- С. И. Алиханян, Т. С. Ильина и Н. Д. Ломовская. Доказательство генетической трансдукции у актиноидов . . . . . 1179
- В. И. Свиарев. Формообразовательные процессы в посевах риса в пойме и дельте Волги . . . . . 1183

## XXV. ЭКОЛОГИЯ

- В. М. Глушин. Показатели воздействия пернатых хищников на численность их жертв . . . . . 936
- И. Б. Бирман. О сроках формирования годовых колец на чешуе тихоокеанских лососей и темпе роста горбуши . . . . . 1187
- Н. В. Тимофеев-Ресовский, Е. А. Тимофеева-Ресовская, Г. А. Милютин и А. Б. Гецова. Коэффициенты накопления пресноводными организмами радиоактивных изотопов 16 различных элементов и влияние комплекса ЭДТА на некоторые из них . . . . . 1191

## XXVI. ГИДРОБИОЛОГИЯ

- К. С. Арбузова и В. В. Патрикеев. Влияние обрастания баянцусами на коррозию нержавеющей стали в Черном море . . . . . 693
- Н. И. Тарасов и И. Б. Улановский. Влияние морских желудей на коррозию углеродистой стали . . . . . 696
- М. Б. Иванова. Интенсивность дыхания некоторых планктонных ракообразных и их воздействие на процесс фотосинтеза в дистрофном озере . . . . . 939
- И. Б. Улановский, Н. И. Тарасов, Е. П. Турпаева и Ю. М. Коровин. Коррозия нержавеющей стали под влиянием жизнедеятельности морских желудей . . . . . 941

## XXVII. МИКРОБИОЛОГИЯ

- Ю. И. Сорокин. Использование углерода  $\text{CO}_2$  в процессе биосинтеза у *Vibrio desulfuricans* и некоторых гетеротрофных бактерий . . . . . 464
- Л. Г. Азова. Маслянокислое брожение на синтетической среде с пировиноградной кислотой и глицерином . . . . . 945
- Г. К. Саев, Ат. Т. Илков, К. Ив. Марков, К. Г. Колчаков. Фиксация  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  пенициллиноустойчивыми стафилококками . . . . . 1195
- В. И. Войтов, А. А. Егорова и Н. И. Тарасов. О свечении культур свободноживущей черноморской бактерии *Bacterium Issatchenkoi* Egorova . . . . . 1425

- А. В. Бурсиан. Влияние гамма-лучей на эмбриональный эритропоэз . . . . . 200
- Н. П. Дмитриева. Электронномикроскопическое исследование клеток опухли Броуна—Пирса в ранних сроках после воздействия ультразвуком большой интенсивности . . . . . 210
- Е. Б. Буракова, С. Ф. Терехова, В. В. Антипов и Н. М. Эмануэль. Спектроскопическая характеристика биохимических сдвигов в липидах печени облученных крыс . . . . . 467
- А. Н. Орлов и С. Н. Фишман. К вопросу о кинетике редупликации цепочечных молекул . . . . . 700
- Э. А. Гилева. О коэффициентах накопления радиоизотопов пресноводными водорослями . . . . . 948
- Л. Ф. Помазанская. Влияние общего рентгеновского облучения на активность кислой и щелочной фосфатаз мозга, печени и селезенки крыс . . . . . 1197
- Ст. Робев и Св. Тодоров. Исследование влияния N-фенилбензамидина, N-фенил-2-фураמידина и N-фениламида тиофен-2-карбоновой кислоты на лучезоустойчивость бактериальных суспензий *B. anthracis*, *V. cereus* Cand. albican и *Staphylococcus aureus* при облучении гамма-лучами  $\text{Co}^{60}$  . . . . . 1201
- Г. Е. Фрадкин и Ю. П. Винецкий. Характер повреждения бактериофага  $T_4$ , инактивированного гамма-излучением . . . . . 1204
- М. М. Константинова и Э. Я. Граевский. Тканевая гипоксия как механизм противолучевого защитного действия адреналина, героина и морфина . . . . . 1427

## XXIX. БИОХИМИЯ

- А. А. Кузнецов и В. Н. Степаненко. Изучение превращений дифосфата фруктозы, вводимого в организм животных . . . . . 213
- Г. Н. Зайцева, А. Н. Белозерский и Л. Ю. Фролова. Окислительное фосфорилирование и синтез полифосфатов в клетках *Azotobacter vinelandii* . . . . . 470
- М. Н. Запрометов и Е. И. Силина. Шикимовая кислота в листьях чайного растения . . . . . 704
- С. О. Урысон и А. Н. Белозерский. Нуклеотидный состав дезоксирибонуклеиновых и рибонуклеиновых кислот некоторых грибов . . . . . 708
- Г. Н. Зайцева и А. Н. Белозерский. Образование и потребление полифосфата с помощью фермента, выделенного из *Azotobacter vinelandii* . . . . . 950
- Б. С. Сухарева. Сравнительные исследования распределения меченых аминокислот при включении их в альбумин *in vivo* и *in vitro* . . . . . 954
- Г. П. Раменская, И. Б. Збарский и Л. С. Мильман. Нуклеиновые кис-

оты шелкоотделительных желез утового шелкопряда . . . . .	1206	тики (Cricetinae— Rodentia) in statu nascendi . . . . .	1448
<b>Х. Бунятян.</b> Новые данные о роли гамма-аминомасляной кислоты . . . . .	1431		
<b>А. Зуев и Ю. Чун-бяо.</b> Обмен фос- форных соединений в тканях раз- личных органов растений яровой пшеницы . . . . .	1434		
<b>Д. Казаков и И. А. Сахаров.</b> Изме- нение зольности эндосперма при идротермической обработке зерна пшеницы . . . . .	1438		
<b>И. Салеевский и Н. М. Эмануэль.</b> Энергетические уровни метастабиль- ных состояний биологических объек- тов и механизм действия некоторых радиозащитных веществ . . . . .	1441		
<b>Н. Шиврина, Е. В. Ловягина и Е. Г. Платонова.</b> Спектрофотометрическая характеристика кристаллического карбонильного соединения, выделе- нного из пигментного комплекса гриба чага . . . . .	1444		
<b>XXX. БОТАНИКА</b>			
<b>М. Ильин и Н. А. Трухалева.</b> О ра- сах <i>Trifolium lupinaster</i> L. s. L. . . . .	217		
<b>С. Черненко.</b> Изучение биологиче- ских особенностей яблонь, получен- ных из разнокачественных тканей . . . . .	474		
<b>XXXI. ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>			
<b>А. В. Колосниченко.</b> Влияние выделе- ний березы бородавчатой ( <i>Betula verrucosa</i> Ehrh.) на фотосинтез дуба черешчатого ( <i>Quercus robur</i> L.) . . . . .	220		
<b>Г. Карпов.</b> Опыт эксперимен- тального решения некоторых вопро- сов фитоценологии елового леса . . . . .	711		

## XXXII. ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

<b>И. Словиковский.</b> Значение мине- рализации и выщелачивания ор- ганического опада древесных и куст- тарниковых пород для питания ра- стений . . . . .	223		
<b>XXXIII. ЗООЛОГИЯ</b>			
<b>И. Малышев.</b> Особенности пове- дения и развития архаических наезд- ников гастерурий ( <i>Hymenoptera, Gas- teruptiidae</i> ) . . . . .	227		
<b>П. Тарнавский.</b> О гибриде днепров- ского рыбка и густеры <i>Blicca bjoerkna</i> (L.) × <i>Vimba vimba vimba patio cari- nata</i> (Pall.) . . . . .	231		
<b>М. Рафес.</b> Типы ходов рокохвост- тов и закономерности поведения личинки, определяющие форму ее хода в древесине . . . . .	478		
<b>А. Нейфельдт.</b> Древесная тря- согузка ( <i>Dendronanthus indicus</i> (Gm.)) в лесах верхнего Приамурья . . . . .	957		
<b>С. Петипа.</b> Роль ночесветки <i>Noctiluca miliaris</i> Sur. в питании <i>Calanus helgo- landicus</i> Claus . . . . .	964		
<b>Н. Воронцов.</b> Виды хомяков палеарк-			

<b>И. С. Даревский.</b> Уродства при пар- тогенетическом размножении у скальных ящериц <i>Lacerta saxicola</i> Eversmann . . . . .	234		
<b>Я. Е. Хесин и К. С. Блинников.</b> Из- менение объема ядер клеток одно- слойных культур ткани почки обезья- ны при заражении вирусом В . . . . .	238		
<b>В. В. Попов и Тун Юнь-суй.</b> Фоторе- цепторы сетчатки как индукторы роговицы . . . . .	481		
<b>В. П. Кудокочев.</b> Стимуляция регене- рации конечности бесхвостых ам- фибий действием тканевого экс- тракта . . . . .	715		
<b>В. В. Попов и А. И. Фарберов.</b> Влия- ние лучевых воздействий на спо- собность глаза к индукции рого- вицы . . . . .	719		
<b>Л. В. Ахабадзе.</b> Распределение ри- бонуклеиновой кислоты при за- живлении раны в поврежденном миокарде крысы . . . . .	1210		

## XXXV. ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

<b>А. И. Свиридов.</b> О лимфатических сосудах стенки нижней (задней) полной вены у человека и живот- ных . . . . .	1452		
--	------	--	--

## XXXVI. ФИЗИОЛОГИЯ

<b>Е. Б. Бабский, А. И. Смирнов, Л. С. Розанова и Л. С. Ульянинский.</b> О фи- зиологической природе явлений трансформации ритма и альтернации сердечных сокращений . . . . .	484		
<b>В. Г. Самсонова и В. А. Ильянок.</b> Из- менение биотоков мозга человека при воздействии сложными ритмическими световыми раздражителями . . . . .	964		
<b>С. М. Верещагин и И. А. Сытинский.</b> Действие гамма-аминомасляной кис- лоты и бета-аланина на двигатель- ную деятельность и биоэлектри- ческую активность ганглиев анне- лид . . . . .	1213		
<b>З. Н. Шмидт.</b> К механизму измере- ний проницаемости биологических барьеров при снижении атмосферного давления . . . . .	1216		
<b>М. К. Микушкин.</b> Условнорефлек- торная гиперхолестеринемия у живот- ных . . . . .	1454		

## XXXVII. ЭМБРИОЛОГИЯ

<b>Г. А. Бузников.</b> Холинэстераза в эмбриогенезе голожаберных мол- люсков . . . . .	723		
<b>А. А. Нейфах.</b> Исследование функций ядер в развитии морского ежа			



*Strongilocentrotus dröbachiensis* методом радиационной инактивации . . 1458

### XXXVIII. ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Янчо Янчев и Димо Божков. К расшифровке биологии трематоды *Proalaria excavata* Rud. . . . . 726  
 Е. М. Карманова. К расшифровке цикла развития нематоды *Diectophyme*

*renale* (Goeze, 1782) — паразита почек хищных млекопитающих и человека . . . . . 124  
 Н. П. Беликова и Л. Г. Татарина. О спонтанной зараженности клещей *Haemaphysalis japonica douglasi* N. вирусом клещевого энцефалита в Приморском крае . . . . . 146  
 К. М. Суханова. Особенности морфологии и жизненного цикла *Protoopalinia canevi* sp. n. . . . . 146

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ \*

- Блов А. В. X, 336  
Брамов В. С. XI, 823  
Брамова З. А. XI, 839  
Берьянов В. И. XIV, 888  
Беева А. К. XXIII, 685  
Берономов А. Е. XI, 1315  
Бвятия В. В. XII, 864  
Бзова Л. Г. XXVII, 945  
Бидинян Р. X. XIX, 1413  
Бксельруд Н. В. XI, 1067  
Бксандров В. Б. XVI, 669  
Бксандров В. В. XII, 1327  
Бксеева В. П. XI, 360  
Блиханян С. И. XXIV, 1179  
Бланазаров А., VII, 557  
Блпер С. Я. I, 977  
Бмирханов Х. И. VII, 793  
Бдреева М. П. XXIII, 450  
Бникин А. Г. XI, 857  
Бннаев Р. Г. VII, 557  
Бнтипов В. В. XXVIII, 467  
Брбузов К. С. XXVI, 693  
Брен А. К. XI, 115  
Бржанов Г. В. I, 1227  
Бронова Н. И. XI, 138, 581  
Бртоболевский И. И. III, 82  
Брхангельский А. I, 495, 980  
Бтрашенков Л. Я. XVIII, 195  
Бфанафьева Г. Б. XI, 141
- Бабенко К. И. I, 247 983, 1231  
Баберкин А. С. XII, 1329  
Бабиевский К. К. XI, 846  
Бабский Е. Б. XXXVI, 484  
Багаряцкий Ю. А. XI, 339  
Багдасарова М. В. XIV, 649  
Багдасарьян Х. С. XII, 1136  
Багоцкий В. С. XII, 639  
Бакши Ю. М. XII, 157, 384  
Баландин А. А. XI, 343, 577, 850  
Барабощкина Н. К. XII, 636  
Баранов В. Д. XIV, 1378  
Барвинок М. С. XI, 826  
Баренблатт Г. И. III, 545  
Батуев М. И. XI, 581  
Баширов Р. И. VII, 793  
Белецкий М. С. XII, 1122  
Беликова Н. П. XXXVIII, 1462  
Белозерский А. Н. XXIX, 470, 708, 950  
Беломестных И. П. XI, 343  
Белоусов В. М. XII, 1125  
Белугина Г. В. XII, 380  
Бельговский Г. Л. XIV, 172  
Бельский И. Ф. XI, 585, 861  
Бердышев А. А. VII, 797  
Березанский Ю. М. I, 9  
Берсукер И. Б. XI, 587  
Биринцева Т. П. XII, 868  
Бирман И. Б. XXV, 1187  
Близник В. И. I, 735  
Блинников К. С. XXXIV, 238  
Богданов Н. А. XIV, 652
- Богданова А. В. XI, 1118  
Богданова О. К. XI, 343  
Болдырев В. Г. XI, 346  
Божков Димо XXXVIII, 726  
Бондаренко П. С. I, 739  
Боровягин В. Л. XXIII, 203  
Боронин В. П. XIV, 417  
Брайнина Д. З. XI, 1074  
Брандт Б. Б. XII, 1129  
Бронштейн А. А. XXIII, 1177  
Будяк Н. Ф. XVIII, 192  
Бузников Г. А. XXXVII, 723  
Буйков М. В. VII, 561  
Бунятян Г. X. XXIX, 1431  
Бурлакова Е. Б. XXVIII, 467  
Бурмистрович И. Е. I, 1235  
Бурсан А. В. XXVIII, 206  
Буслаев В. С. I, 13  
Быкова Л. Н. XI, 1090  
Быховская Э. Г. XI, 123, 357
- Вайсер В. Л. XI, 349  
Ванаг Г. Я. XI, 115, 615  
Василевская Г. К. XI, 861  
Васильев Иг. В. XIV, 175  
Васильев Ю. М. XVII, 188  
Васина Т. В. XI, 130  
Вдовенко М. В. XIV, 666  
Векуа А. К. XXI, 1417  
Верещагин Л. Ф. VIII, 1059  
Верещагин С. М. XXXVI, 1213  
Вертман А. А. VIII, 572  
Веселовский В. И. XII, 872  
Вилесов Ф. И. XII, 632, 1332  
Винецкий Ю. П. XXVIII, 1204  
Виноградов В. С. I, 17  
Вирабян Г. В. I, 986, 1238  
Виткевич В. В. V, 85  
Вишик М. И. I, 1242  
Воеводский В. В. XII, 864  
Войтов В. И. XXVII, 1425  
Волевич Л. Р. I, 20  
Волков И. Б. XVII, 677  
Волков Р. Н. XI, 591  
Волькенштейн М. В. VII, 565  
Вонсовский С. В. VII, 797  
Воронков М. Г. XI, 145  
Воронцов Н. Н. XXXIII, 1448  
Вязанкин Н. С. XI, 364  
Вялов О. С. XIV, 421
- Галактионов, В. А. VIII, 1059  
Галушин В. М. XXV, 936  
Гальперин Ф. М. VII, 801  
Гальперн С. А. I, 990  
Гар К. А. XI, 346  
Гаркави А. Л. I, 497  
Гейнрих А. К. XX, 921  
Гельбштейн А. И. XII, 157, 384  
Гельман А. Е. I, 501  
Георгиев Г. П. XXII, 199  
Гершингорина А. В. XII, 1125  
Гецова А. Б. XXV, 1191
- Гик Л. Д. VIII, 329  
Гилева Э. А. XXXVIII, 948  
Гильман А. М. II, 78  
Гильманшин Г. Г. XI, 134  
Глазкова И. Н. XII, 643  
Глазунова П. Я. XII, 406  
Глобенко И. Г. I, 251  
Глобус А. М. XIX, 918  
Глухов М. М. I, 254  
Глухорун Н. Н. VI, 91  
Голев Б. Т. XIV, 421  
Голицын Г. С. VII, 315  
Головко В. А. XVIII, 911  
Головчанская Р. Г. XII, 636  
Голубева Н. Е. XI, 836  
Гольдберг В. В. I, 24  
Гоникберг М. Г. XI, 353  
Горбань Н. И. XII, 1335  
Гороховатский Я. Б. XII, 1125  
Гофштейн И. Д. XIV, 178  
Гохштейн А. Я. XII, 388  
Гочалиев Г. З. XII, 872  
Граевский Э. Я. XXVIII, 1427  
Грачева Е. П. XI, 153  
Гращенко С. М. XVIII, 915, 1171, 1411
- Гриднев Н. И. XIV, 655  
Гринберг А. А. XI, 1071  
Грингауз К. И. IX, 1062, 1311  
Гроздилова Л. П. XIV, 649  
Гросс Е. Ф. VII, 98  
Грязнов В. М. XII, 1132  
Гулеская В. И. XII, 1376  
Гунар В. И. XI, 829  
Гурвич А. С. IX, 806
- Давыдов А. Н. XIV, 421  
Данилевич С. И. XVIII, 443  
Данилюк И. И., I, 743  
Даревский И. С. XXXIV, 234  
Даутова Л. И. VIII, 333  
Дашкевич Л. Б. XI, 1319  
Дворянкина Г. Г. X, 110  
Дезин А. А. I, 1247  
Денисов Е. Т. XI, 595  
Дергунов Ю. И. XI, 364  
Джрбашян М. М. I, 747, 994, 1250  
Дмитриева М. Г. XI, 623  
Дмитриева Н. П. XXVIII, 210  
Докунихин Н. С. XII, 1372  
Долин П. И. XII, 880,  
Доморяд И. А. VII, 803  
Донабедов А. Т. IX, 810  
Дорофеев П. И. XIV, 659  
Дубинский А. А. XIV, 421  
Дугачева Г. М. XI, 857  
Дунина Л. П. XI, 1111  
Дьячковская О. С. XI, 364  
Дядченко М. Г. XVI, 435
- Евтева Н. В. XI, 346  
Евтушик Л. Е. I, 998  
Егорова А. А. XXVII, 1425

\* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер раздела по систематическому указателю, второе — страницу.

Елкина Н. Д. XII, 1344  
Ельяшевич Ал. М. VII, 565  
Енальев В. Д. XII, 1348  
Ерашко И. Т. XII, 1144  
Ермолаев Ю. Б. I, 257  
Ерусалимский М. И. XII, 1122  
Еришов Ю. А. XII, 1327

Желтов Ю. П. III, 545  
Жулин В. М. XI, 353  
Журавлев В. С. XIV, 891  
Журавлев Ю. И. I, 260, 504  
Журавлева И. Т. XIV, 1160  
Журавлева М. Г. XI, 1074

Завгородний С. В. XI, 591  
Завьялов С. И. XI, 829  
Задорожный Н. А. XI, 619  
Зайкина Д. М. XI, 1325  
Зайцев В. М. XII, 1339  
Зайцева Г. Н. XXIX, 470, 950

Закиев Ю. Э. VII, 793  
Закиева С. Х. XII, 380  
Залесская Л. Н. XI, 371  
Залкинд Ц. И. XII, 872  
Запрометов М. Н. XXIX, 704  
Зарипов Р. Х. II, 1283  
Захаркин Л. И. XI, 1078  
Захаров Е. П. XI, 719  
Збарский И. Б. XXIX, 1206  
Зланович В. И. XI, 1322  
Зеленин А. В. XXIII, 453  
Зефирова А. К. XI, 1082  
Золотарева Е. В. I, 751  
Зубарев Д. Н. VII, 1055  
Зубов В. И. I, 507  
Зубряков С. В. XXIII, 456  
Зуев Л. А. XXIX, 1434

Иванов В. И. XVI, 673  
Иванова М. Б. XXVI, 939  
Ивановская Л. Е. XI, 339  
Измаильский В. А. XI, 598  
Изюмов Ю. А. VII, 797  
Илков Ат. Т. XXVII, 1195  
Ильин В. А. VIII, 323  
Ильин М. М. XXX, 217  
Ильина Н. А. XI, 823  
Ильина Т. С. XXIV, 1179  
Ильинская М. Н. XVII, 185  
Ильянок В. А. XXXVI, 964  
Имянитов И. М. IX, 104  
Ионин Б. И. XI, 145  
Ипполитов Е. Г. XI, 378  
Исаев Н. И. XII, 409  
Исаханов Р. С. I, 264

Кабайла В. I, 1002  
Кабанов Б. Н. XII, 639, 868  
Кабанов В. Я. XI, 1114  
Каган А. С. VIII, 326  
Казаков Е. Д. XXIX, 1438  
Казанский Б. А. XI, 130, 832

Казанский К. С. XII, 1152  
Казаринова Н. Ф. XI, 141  
Казьмин С. Д. XII, 1348  
Калихман В. Л. VIII, 108  
Камалетдинов Р. А. XIV, 1382  
Канель Я. И. I, 268  
Капилевич М. Б. I, 28, 1005

Каплянский А. А. VII, 98  
Капцов Н. Н. XI, 371  
Карабаев Н. М. XVIII, 192  
Карандеев К. Б. VIII, 329  
Караханов Р. А. XI, 585  
Карманова Е. М. XXXVIII, 1219

Кармишина Г. И. XXI, 925  
Карпенко Б. В. VII, 797  
Карпов В. Г. XXXI, 711  
Карпов В. П. XII, 1341  
Качинская О. Н. XI, 119  
Каюتنко Л. А. XI, 153  
Кибель И. А. IX, 319  
Кильдишева О. В. XI, 836  
Кирилов М. XI, 842  
Киселев А. В. XII, 876  
Кисель Я. М. XI, 123  
Китросский Н. А. XI, 598  
Клабуновский Е. И. XI, 850  
Климова И. Г. XIV, 1385  
Клитин К. А. XIV, 662  
Клюшин В. В. VII, 102  
Клуныанд И. Л. XI, 123, 357, 602, 836

Козлов Н. С. XI, 839  
Кокоулина Д. В. XII, 880  
Колесниченко М. В. XXXI, 220

Колчаков К. Г. XXVII, 1195  
Колядин Л. Б. XVIII, 915, 1171, 1411

Константинова В. В. XII, 380

Константинова М. М. XXVIII, 1427

Коржуев А. С. XIII, 413  
Кормер В. А. XI, 1095  
Корн О. П. XVIII, 1411  
Корнева В. В. XI, 1078  
Корнилов И. И. XI, 1086  
Коробицына И. К. XI, 127  
Коровов Н. М. I, 1009  
Коровин Ю. М. XXVI, 941  
Короп В. Ф. I, 754  
Корсакова И. С. XI, 846  
Коршак В. В. XI, 360  
Кост В. Н. XI, 606

Костюк В. П. XIV, 178  
Костюченко А. Г. I, 32  
Косырева Р. В. XI, 1103  
Котельников И. В. II, 78  
Крайц З. С. XI, 612  
Крейн С. Г. I, 510  
Крестинская Т. В. XXIII, 1177  
Крешков А. П. XI, 1090  
Кренгауз В. А. XII, 1136  
Кронрод А. С. VI, 95

Кругликова Н. С. XII, 1356  
Кружиков С. Н. I, 36  
Крушинская Н. П. XII, 1329  
Крылов А. Я. XVIII, 195  
Крылов В. Ю. I, 1254  
Крылов И. Н. XIV, 895  
Кудокотев В. П. XXXIV, 715  
Кудрявцев В. Б. I, 272  
Кудрявцев Н. Т. XII, 636  
Кузмак Г. Е. III, 549  
Кузнецов А. А. XXIX, 213  
Кузнецов Б. А. XII, 1344  
Кузнецов Ю. В. XVIII, 915, 1171, 1411

Кузьмин А. Д. V, 85  
Куколев Г. В. XIII, 168  
Кукушкин Ю. Н. XI, 1071  
Кульков Н. П. XXI, 929  
Куприн В. С. XI, 826  
Куранов И. Ф. IV, 553  
Кургаев Е. Ф. XII, 392  
Курсанов Д. Н. XI, 1322  
Курт В. Г. IX, 1062  
Кухтенко И. И. XI, 609  
Кучер Р. В. XII, 1348  
Кучеров В. Ф. XI, 1107

Лаврик А. Ф. I, 1013, 1258  
Лазарев В. И. XI, 832  
Лазарев К. Ф. XVIII, 915, 1171, 1411

Латош Н. И. XI, 141  
Лебедев В. Г. XIV, 899  
Лебедев В. И. I, 1016  
Лебедев Н. А. I, 758  
Лебедева Н. С. XIV, 649  
Лебединский В. И. XIV, 425

Левина С. Д. XII, 1140  
Лемлейн В. Г. I, 1261  
Леонтьев А. Ф. I, 1019  
Летунова С. В. XVIII, 1173  
Ли Гуан-лиан, XI, 1099  
Либсман А. Л. XI, 130  
Лившиц Б. Л. VII, 1295  
Лидский В. Б. I, 275  
Лизоркин П. И. I, 514  
Липко Б. Я. I, 279  
Липман Р. Х. XIV, 1388  
Лихарев Б. К. XIV, 428  
Лобанова К. П. XII, 1140  
Ловягина Е. В. XXIX, 1444  
Ломовская Н. Д. XXIV, 1179  
Лопатин Б. В. XI, 1118  
Лузиков В. Н. XI, 1315  
Лукьянова И. Г. XI, 853  
Луценко И. Ф. XI, 612, 842  
Любич Ю. И. I, 518  
Люстерник Л. А. I, 1242  
Лянце В. Э. I, 1023

Мазурек В. В. XI, 826  
Майрановский С. Г. XII, 1352  
Макаров Е. С. XVI, 673  
Максимова Г. И. XI, 850  
Максимова Н. И. XIII, 413  
Максимова О. П. VIII, 1303  
Маланьина Г. А. I, 762  
Малахова Н. П. XIV, 432  
Малиновский Т. И. X, 336  
Мальцев В. М. XIII, 646  
Мальшев С. И. XXXIII, 227  
Маньковский В. К. XIV, 903  
Мардашев Ю. С. XI, 850  
Марков Ал. А. I, 521  
Марков К. Ив. XXVII, 1195  
Маркус А. С. I, 524  
Маркушевич Л. А. I, 1265  
Мартиросян Р. М. I, 994, 1250  
Маслов П. Г. XIII, 1156  
Матвеева А. Д. XI, 581  
Мацаев В. И. I, 283  
Мацканова М. А. XI, 615  
Мельник М. Т. XIII, 168  
Мергелян С. Н. I, 287



- шалкин Л. Д. I, 766  
Щеряков А. П. XI, 119  
Изюк Л. Я. VIII, 329  
Кушкин М. К. XXXVI, 1454  
Альман Л. С. XXIX, 1206  
Алютина Г. А. XXV, 1191  
Арошниченко И. С. XII, 1364  
Ахайлов В. П. I, 291  
Алдаванцев Ю. А. XIV, 1395  
Алева В. А. XVI, 181  
Арозов В. И. IX, 1062  
Ассаковский А. А. XIV, 1391  
Ачалов К. Н. XI, 134  
Ахитарян Н. А. XI, 1090  
Аймарк М. А. I, 1027  
Албандян А. Б. XII, 864, 1335  
Анаточин Ю. В. XXIII, 1177  
Айланд О. Я. XI, 115  
Аймарк И. Е. XII, 1356  
Айфах А. А. XXXVII, 1458  
Айфельдт И. А. XXXIII, 957  
Аерсеян А. Б. I, 747  
Аемеянов А. Н. XI, 374, 606  
Аемеянова О. А. XI, 853, 1093  
Аижник Л. П. I, 40  
Аикитин А. А. V, 89  
Аикитин Е. Е. XII, 395  
Аиколаев Д. С. XVIII, 915, 1171, 1411  
Аиколаев Н. С. XI, 378  
Аиколаева Т. М. II, 1049  
Аиковик С. П. I, 1031  
Аиковик С. С. XI, 846; XII, 1376  
Аужнов С. В. XXI, 1421  
Авсаянников Л. В. I, 44  
Ажимкова О. В. XI, 1086  
Аехнович Н. М. XII, 160  
Анищенко А. С. XI, 138, 581  
Аролов А. Н. XXVIII, 700  
Астровский И. В. I, 48  
Ахалкин Н. А. XVII, 439  
Ашеров В. И. XII, 884  
Аламов В. П. I, 295, 528  
Аанов А. А. XXIII, 689  
Аанченко Г. М. XI, 832  
Аарнес З. Н. XI, 1322  
Аасынков Б. I, 1035  
Аатрикеев В. В. XXVI, 693; XI, 850  
Аеревалова Э. Г. XI, 853, 1093  
Аерельман А. Я. XII, 1148  
Аеров А. И. I, 531  
Аерошин К. Т. XI, 623  
Аерфильев А. С. XIV, 1395  
Аетипа Т. С. XXXIII, 961  
Аетров А. А. XI, 1095  
Аетров А. Д. XI, 619, 1099  
Аетросян В. И. XI, 1103  
Аетузов И. В. IV, 307  
Аивницкий К. К. XI, 127  
Аикаев А. К. XII, 406  
Аинскер З. Г. X, 110  
Аироков Г. Н. XII, 406  
Аирятинский Б. М. XI, 349  
Алаксин И. Н. XII, 399  
Алатонова Е. Г. XXIX, 1444  
Алатэ А. Ф. XI, 857  
Алатэ Н. А. XII, 1140  
Алесков Ю. В. XII, 1360  
Аогорелов А. В. I, 535  
Аодловченко Р. И. II, 1287  
Аоляк Ю. Я. VII, 797  
Аомазанская Л. Ф. XXVIII, 1197  
Аономарев В. I, 1269  
Аономаренко В. А. XI, 619  
Аонтрягин Л. С. I, 537  
Аопов В. В. XXXIV, 481, 719  
Аопов Т. И. XII, 639  
Аостовский И. Я. XI, 141  
Аотапов В. М. XI, 626  
Аотылицын П. М. II, 78  
Аохил П. Ф. XIII, 646; XII, 1339  
Аошкус Д. П. XII, 876  
Аосняков А. А. VIII, 333  
Аоскурнин М. А. XII, 1329  
Аошляков Б. К. XVII, 188  
Аопряишникова М. А. XI, 857  
Аопряхина Л. И. XI, 1086  
Аопудейко Е. К. VII, 1299  
Аопучков В. А. XII, 1372  
Аоразуаев Г. А. XI, 364  
Аораменская Г. П. XXIX, 1206  
Аоратинов В. Б. XII, 402  
Аоафес П. М. XXXIII, 478  
АоРебиндер П. А. XII, 380  
АоРепина Л. Н. XIV, 1160  
АоРобев Ст. XXVIII, 1201  
АоРодин Ю. Л. I, 1038  
АоРодыгин Л. В. I, 537  
АоРозанова Л. С. XXXVI, 484  
АоРозенгарт М. И. XI, 367  
АоРозловский А. И. XII, 1129  
АоРоманова М. А. XVII, 681  
АоРубаник М. Я. XII, 1125  
АоРубинштейн А. М. XI, 367  
АоРудаков В. А. IX, 1311  
АоРужкова В. М. XI, 1325  
АоРябов В. Д. XI, 349  
АоСабинин Л. В. I, 1273  
АоСаев Г. К. XXVII, 1195  
АоСалли И. В. XII, 1364  
АоСамарин А. М. VIII, 572  
АоСамодуров В. И. XIV, 891  
АоСамсонова В. Г. XXXVI, 964  
АоСамсонова Н. С. XVI, 907  
АоСанин П. И. XI, 145  
АоСапежинский И. И. XXIX, 1441  
АоСарманов О. В. I, 299, 769  
АоСахаров И. А. XXIX, 1438  
АоСвинарев В. И. XXIV, 1183  
АоСвиридов А. И. XXXV, 1452  
АоСевастьянова В. В. XII, 1376  
АоСеменов Г. И. XI, 826  
АоСеменовский А. В. XI, 1107  
АоСемерчан А. А. VIII, 1059  
АоСерб-Сербина Н. Н. XIII, 413  
АоСердюченко Д. П. XVI, 181  
Аосидоров В. А. IX, 810  
Аосидорова Т. Т. XI, 606  
Аосилина Е. И. XXIX, 704  
Аосирота Н. Н. XII, 160  
Аоскуратов С. М. XI, 119  
Аослесарев В. Н. VIII, 1059  
Аослинкин А. А. XI, 367  
Аословицкий В. И. XXXII, 223  
Аосмирнов А. И. XXXVI, 484  
Аосмит В. А. XI, 1107  
Аособоль И. М. I, 773, 1044  
Аосоколик А. С. XII, 1341  
Аосолова Л. В. XI, 1325  
Аосокольский Г. А. XI, 602  
Аосокольский Д. В. XI, 1114  
Аосорокин Ю. В. XXVII, 464  
Аосороченко Р. Л. V, 85  
Аососин С. Л. XI, 360  
Аоспицын В. И. XII, 406, 643; XI, 1114  
Аостанкевич Е. Ф. XV, 1167, 1399  
Аостарик И. Е. XVIII, 195  
Аостародубцев С. В. VII, 803  
Аостепаненко Б. Н. XXIX, 213  
Аостепухович А. Д. XI, 1103  
Аостецюра Г. Г. II, 1291  
Аосуворов Н. Н. XI, 1325  
Аосухарева Б. С. XXIX, 954  
Аосуханова К. М. XXXVIII, 1465  
Аосыркин Я. К. XII, 1376  
Аосытинский И. А. XXXVI, 1213  
Аотабулевич В. Н. IX, 814  
Аотарасов Н. И. XXVI, 696, 941, 1425  
Аотареева Е. Е. VII, 568  
Аотарнавский Н. П. XXXIII, 231  
Аотаринова Л. Г. XXXVIII, 1462  
Аоташилов А. Ф. XIV, 903  
Аотемкин Д. Е. VIII, 1307  
Аотемкин М. И. XII, 157, 384  
Аотеодорович Г. И. XIV, 649  
Аотерентьев А. П. XI, 626  
Аотерентьева А. И. XXIV, 932  
Аотерехова С. Ф. XXVIII, 467  
Аотерновский М. Ф. XXIV, 932  
Аотесленко Ю. В. XIV, 1385  
Аотетенин П. XI, 577  
Аотимарев К. В. IX, 810  
Аотимофеев Д. П. XII, 1144  
Аотимофеев-Ресовский Н. В. XXV, 1191  
Аотимофеева-Ресовская Е. А. XXV, 1191  
Аотирский Г. А. IV, 785  
Аотитков Н. И. XIII, 413  
Аотихомирова Н. Н. XI, 1082  
Аотогоева С. Х. XI, 119  
Аотодес О. М. XII, 402  
Аотодоров Св. XXVIII, 1201  
Аотомашев Н. Д. XII, 409  
Аотопчиев А. В. XI, 371, 628  
Аоторопанов Т. А. XXIV, 460  
Аоторховская Л. Н. IX, 810  
Аоторченкова Е. А. XII, 643  
Аотригуб Р. М. I, 303

Трухалева Н. А. XXX, 217  
 Тун Юнь-суй XXXIV, 481  
 Турпаева Е. П. XXVI, 941  
 Турьян Я. И. XII, 1368  
 Тюрин Г. Н. I, 52  
 Удалцов В. А. V, 85  
 Улановский И. Б. XXVI, 696, 941  
 Ульянинский Л. С. XXXVI, 484  
 Уманский Я. С. VIII, 108, 326  
 Урм В. Я. I, 56  
 Урысон С. О. XXIX, 708  
 Успенский С. В. I, 60  
 Устинов Н. Г. XIV, 1163  
 Ушакова Т. М. XI, 1118  
 Фадеев Л. Д. I, 13  
 Файнзильберг А. А. XI, 846; XII, 1376  
 Фанталова Е. Л. XI, 628  
 Фарберов А. И. XXXIV, 719  
 Федорюк М. В. I, 63  
 Фишман С. Н. XXVIII, 700  
 Фрадкин Г. Е. XXVIII, 1204  
 Франкль Ф. И. IV, 789  
 Фрейдлина Р. X. XI, 149, 374, 606  
 Фролова Л. Ю. XXIX, 470  
 Фросин В. Н. XI, 123, 357  
 Фрумкин А. Н. XII, 388, 880  
 Фукс Г. И. XII, 164

Фунтаков В. Н. I, 777  
 Халфин Л. А. VI, 1051  
 Харитонов В. В. XI, 595  
 Хатунцева А. Я. XVI, 435  
 Хесин Я. Е. XXXIV, 238  
 Хизниченко Л. П. VII, 803  
 Хоментовский В. В. XIV, 1160  
 Хургин Ю. И. XI, 623  
 Цао И. XI, 149, 374  
 Чакалов Л. Н. I, 1277  
 Ченцов Ю. С. XXII, 199, 447  
 Чермных В. А. XIV, 1403  
 Черненко Е. С. XXX, 474  
 Чернов А. А. X, 818  
 Чернышев Е. А. XI, 1099  
 Черняев И. И. XI, 378  
 Чертов В. М. XII, 1356  
 Чжао Чжэн I, 781  
 Чирков Н. М. XII, 1152  
 Чубарина Е. В. IX, 104  
 Чубугина В. Л. XVII, 439  
 Чуковская Е. Ц. XI, 149, 374  
 Чуфаров Г. И. XI, 1074  
 Шабат Б. В. I, 1045  
 Шалимов А. И. XIV, 425, 1407  
 Шаршанов А. А. I, 67  
 Шарыгин И. Ф. I, 71  
 Шафеев Р. Ш. XII, 399  
 Шведов К. К. XII, 1339  
 Шевелев С. А. XI, 846

Шейнфайн Р. Ю. XII, 1356  
 Шелег А. У. XII, 160  
 Шелелева Е. С. XI, 145  
 Шиврина А. Н. XXIX, 1444  
 Шигорин Д. Н. XII, 1372  
 Шидловская А. Н. XII, 1376  
 Шилов А. Е. XI, 1082  
 Шимулис В. И. XII, 1132  
 Шифрин К. С. XII, 1148  
 Шкловский И. С. IX, 1062  
 Шмидт З. Н. XXXVI, 1216  
 Шостаковский М. Ф. XI, 153, 1118  
 Шуйкин Н. И. XI, 585, 861  
 Шулькевич Г. В. XI, 1103  
 Шутов Э. Г. I, 1280  
 Щеглова Н. А. XII, 1372  
 Щельнов В. А. I, 75  
 Шукин К. К. I, 541  
 Эйноор О. Л. XIV, 666  
 Эктова Л. А. XIV, 172  
 Эльянов Б. С. XI, 353  
 Эмануэль Н. М. XXVIII, 467; XXIX, 1441  
 Энтелис С. Г. XII, 1152  
 Эстерин Э. И. VIII, 1303  
 Эфрос Д. А. IV, 311, 553  
 Ю Чун-бяо XXIX, 1434  
 Яблонский С. В. II, 78  
 Ягодковский В. Д. XII, 1132  
 Янчев Янчо XXXVIII, 726





